

Analyse von Molekulargewichtsparametern
und physikalischen Eigenschaften
naßvermahlener Stärken

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Birgit Sadler
aus Oldenburg

Berlin 2002
D83

Analyse von Molekulargewichtsparametern und physikalischen Eigenschaften naßvermahlener Stärken

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Birgit Sadler
aus Oldenburg

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. D. Knorr, TU Berlin
1. Bericht: Prof. Dr.-Ing. Dr. Ing. e. h. F. Meuser, TU Berlin
2. Bericht: Prof. Dr. sc. H. Kunzek, TU Berlin

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.09.2001

Berlin 2002
D 83

Unsere größte Schwäche ist das Aufgeben. Der sicherste Weg zum Erfolg ist immer, es doch noch einmal zu versuchen.“

THOMAS ALVA EDISON

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Dr. e. h. F. Meuser für die Überlassung des interessanten Themas. Er hat es mich durch seine Anregungen stets unterstützt und war immer bereit auftretende Probleme auch in persönlichen Gesprächen zu diskutieren.

Frau Dr. rer. nat. Claudia Niemann danke ich für die Förderung meiner Forschungstätigkeit und für die umfangreiche Unterstützung, die sie mir bei der Durchführung und Auswertung insbesondere der analytischen Arbeiten zukommen ließ.

Frau Dipl.-Ing. Andrea Oeding danke ich für die geleistete gute Vorarbeit.

Den Mitarbeitern des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Braunschweig danke ich für die Unterstützung bei der Auswertung meiner Versuchsergebnisse.

Ganz herzlich danke ich den Mitarbeitern des Fachgebiets Getreidetechnologie der Technischen Universität Berlin für die Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit. Insbesondere die gute Atmosphäre am Institut wird mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Die finanziellen Mittel zur Durchführung dieser Arbeit wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zur Verfügung gestellt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Material und Methoden	4
2.1	Rohstoffe	4
2.1.1	Native Stärken	4
2.1.2	Poröse Stärken	5
2.2	Versuchsaufbau	5
2.2.1	Beschreibung der Rührwerkskugelmühle	6
2.2.2	Betrieb der CoBall-Mühle	7
2.2.2.1	Trockensubstanzgehalt der Suspension	8
2.2.2.2	Einstellung des Massestroms	9
2.2.2.3	Messung der Rotordrehzahl	9
2.2.2.4	Bestimmung der spezifischen mechanischen Energieeinleitung (SME)	9
2.2.2.5	Bestimmung der spezifischen thermischen Energieumwandlung (STU)	10
2.2.2.6	Bestimmung des Verweilzeitverhaltens	10
2.2.2.7	Trocknung der vermahlenden Stärken	11
2.3	Versuchsplanung und Auswertung	11
2.4	Analysenmethoden	12
2.4.1	Bestimmung des Wassergehaltes	12
2.4.2	Bestimmung des Stärkegehaltes	12
2.4.3	Bestimmung des Rohproteingehaltes	13
2.4.4	Bestimmung des Aschegehaltes	13
2.4.5	Bestimmung des Kaltwasserbindevermögens und der Kaltwasserlöslichkeit	13
2.4.6	Bestimmung des Gelbildungsvermögens und der Gelstabilität	13
2.4.7	Bestimmung der Löslichkeit in Formamid-Natriumsulfat-Lösung	14
2.4.8	Bestimmung des Reduktionsvermögens	14
2.4.9	Bestimmung von Mono-, Oligo- und Polysacchariden mittels Hochleistungs-Anionenaustausch-Flüssigkeits-Chromatographie mit gepulster elektrochemischer Detektion (HPAE-PED)	15
2.4.10	Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen von mechanisch modifizierten Stärken	16
2.4.10.1	Probenvorbereitung	16
2.4.10.2	Versuchsanordnung	16

2.4.10.3	Mittlere Molekulargewichte	20
2.4.11	Bestimmung der Veränderungen der Stärkekornstruktur	21
2.4.12	Bestimmung der α -Amylaseaktivität	22
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Herstellung und Charakterisierung mechanisch modifizierter Stärken	23
3.1.1	Erstellung eines systemanalytischen Modells zur Naßvermahlung von Stärke in einer Rührwerkskugelmühle	23
3.1.2	Verifizierung des aufgestellten Modells zur Naßvermahlung von Stärke	24
3.1.2.1	Versuchsplanung und Wertzuweisungen für die Naßvermahlung von nativer Weizen- und Maisstärke	24
3.1.2.2	Einfluß der Prozeßparameter auf die potentiellen Systemgrößen	27
3.1.2.2.1	Verweilzeitverhalten	27
3.1.2.2.2	Spezifische mechanische Energieeinleitung (SME)	32
3.1.2.2.3	Spezifische thermische Energieumwandlung (STU)	36
3.1.3	Einfluß der Systemgrößen auf die Strukturgrößen	39
3.1.3.1	Kristallinität	39
3.1.3.2	Korngrößenverteilung	40
3.1.3.3	Molekulargewichtsverteilung und mittleres Molekulargewicht	42
3.1.4	Einfluß der Systemgrößen auf die Zielgrößen	46
3.1.4.1	Kaltwasserbindevermögen und Löslichkeit der vermahlenden Stärken	47
3.1.4.2	Reduktionsvermögen (\bar{R}_M)	50
3.1.4.3	Gelbildungsvermögen und Gelstabilität	53
3.2	Herstellung und Charakterisierung enzymatisch-mechanisch modifizierter Maisstärke	57
3.2.1	Versuchsplanung	57
3.2.2	Charakterisierung der enzymatisch-mechanisch modifizierten Maisstärken	59
3.3	Charakterisierung von trockenvermahlenden Stärken	64
4	Zusammenfassung	68
5	Literatur	71
6	Anhang	81

Symbolverzeichnis

A_2	Zweiter Virialkoeffizient	
c	Konzentration der gelösten Molekulfraktion	
c_M	äquivalente Maltosemenge	[mg]
c_{pSt}	spezifische Wärmekapazität der Stärke	[kJ/(kg·°C)]
E_A	Einwaage aliquoter Anteil	[g]
E_G	Einwaage an 25% igem Stärkegel	[g]
E_{StTS}	Einwaage an Stärketrockenmasse	[mg] bzw. [g]
E	Verweilzeitdichteverteilung	
F_M	Faktor für die Umrechnung des Maltosegehalts auf den Stärkegehalt	
F_{NL}	Formamid-Natriumsulfat-Löslichkeit	[%]
I_θ	Intensität des gesamt gestreuten Lichts	
I_θ^{LM}	Intensität des durch das Lösungsmittel gestreuten Lichtes	
I_0	Intensität des einfallenden Lichts	
K^*	Optische Konstante	
KFG	Kugelfüllgrad	[%]
KWB	Kaltwasserbindevermögen	[g/g StTS]
KWB^*	Kaltwasserbindevermögen bei Gefrier-Tau-Beanspruchung	[g/g StTS]
KWL	Kaltwasserlöslichkeit	[%]
\dot{m}	Massestrom	[kg/h]
M_d	Drehmoment	[Nm]
M_n	mittleres numerisches Molekulargewicht	[g/mol]
M_w	mittleres gewichtetes Molekulargewicht	[g/mol]
M_z	z-Mittelwert der Molmasse	[g/mol]
N	Rotordrehzahl der Rührwerkskugelmühle	[min ⁻¹]
$P(\theta)$	Form-Faktor der Moleküle	
P_{Gesamt}	Gesamtleistungsaufnahme	[W]
P_{Leer}	Leerlaufleistung	[W]
r	Abstand des Lichtstredetektors vom Streuvolumen	
$R(\theta)$	Exzeß-Rayleigh-Verhältnis	
R_M	Reduktionsvermögen	[%]
SME	spezifische mechanische Energieeinleitung	[Wh/kg]
STU	spezifische thermische Energieumwandlung	[Wh/kg]
t	Zeit	[s]

\bar{t}	mittlere Verweilzeit	[s]
t_f	ideale Füllzeit	[s]
T_{PA}	Produktausgangstemperatur	[°C]
T_{PE}	Produkteingangstemperatur	[°C]
TS	Stärketrockensubstanz in der Suspension	[%]
\dot{V}	Volumenstrom	[ml/s]
V	Streuolumen	
V_K	Kugelvolumen	[ml]
V_M	Mahlraumvolumen	[ml]
WG	Wassergehalt	[%]
ρ	Dichte der Stärkesuspension	[kg/l]
ε	Lückengrad	
θ	dimensionslose Zeit	[-]
ω	Winkelgeschwindigkeit	[s ⁻¹]

Abkürzungsverzeichnis

D	Dextran
DMSO	Dimethylsulfoxid
FN	Formamid-Natriumsulfat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPAE-PED-LC	Hochleistungs-Anionenaustausch-Flüssigkeits- Chromatographie mit pulsierender Detektion
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
LALLS	Kleinwinkel-Laserlichtstreuung
MALLS	Mehrwinkel-Laserlichtstreuung
N	Normalität
PE	Phadebas-Einheiten
Prob > F	Signifikanz
r	Korrelationskoeffizient
r^2	Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskop
RI	Brechungsindex
SEC	Größenausschlußchromatographie
StTS	Stärketrockensubstanz
TS	Trockensubstanz
VP	Versuchsplan
VWZ	Verweilzeit

1 Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahren entwickelte sich ein zunehmend größerer Markt für Fettaustauschstoffe auf Stärkebasis. Die meisten dieser Fettaustauschstoffe besitzen die Eigenschaft, das Mundgefühl eines Fettes simulieren zu können. Sie sind deshalb in den Bereich der Fettimitate einzuordnen. Hinsichtlich der Produktklasse handelt es sich oft um Maltodextrine oder vorverkleisterte Stärken. In der Literatur sind chemische, enzymatische und thermische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte beschrieben [1-5].

Der größte Teil vorverkleisteter Stärken wird durch thermische Vorbehandlung von Stärken hergestellt. Die Stärken werden durch Extrusion, Dampfinkjektion oder Auftragen auf einen Walzentrockner in ihren funktionellen Eigenschaften so verändert, daß sie in kaltem Wasser Gele bilden und damit als Instant-Produkte angewendet werden können. Die Funktion der Produkte beruht auf der Bildung von „Gelen“ ohne deutliche Partikelstruktur. Ihre Anwendungsgebiete liegen insbesondere bei stark wasserhaltigen Erzeugnissen wie Mayonnaise, Dressings, Desserts, Joghurts, Speiseeis etc.

Grundsätzlich können neben den genannten thermischen auch mechanische Verfahren zur Modifizierung von Stärke eingesetzt werden. In der Fachliteratur ist die mechanische Modifizierung von Stärken mittels Schwingvermahlung bereits von mehreren Autoren beschrieben worden [6-10]. Für die Herstellung von Fettaustauschstoffen ist es diesbezüglich bedeutsam, daß gezeigt werden konnte, daß sich Stärkekörner durch Vermahlung in Kugelschwingmühlen sowohl deformieren als auch zerkleinern lassen [11-18]. Es wurde darüber hinaus gezeigt, daß eine Auflösung von Wasserstoffbrückenbindungen und ein Molekülabbau stattfindet [11,13,16]. Die entstehenden Produkte zeichnen sich dadurch aus, daß sie gegenüber den Ausgangsprodukten ein erheblich gesteigertes Kaltwasserbindevermögen und eine deutlich erhöhte Kaltwasserlöslichkeit aufweisen. Die Stärkefragmente lösen sich partiell in kaltem Wasser und quellen in diesem unter Bildung partikelgelartiger Phasen. NIEMANN und MEUSER [5,19] haben gezeigt, daß durch eine enzymatische Vorbehandlung der Stärken im unverkleisterten Zustand Stärkekörner mit poröser Struktur erzielt werden konnten, die sich gegenüber unbehandelten Stärkekörnern mit weniger Energie zerkleinern ließen.

Die Naßvermahlung von Stärke ist gegenüber der Trockenvermahlung eine bisher weitgehend unerforschte Möglichkeit der mechanischen Modifizierung. Erste Arbeiten in diesem Bereich wurden von RUMPF und MEUSER für die mechanische Modifizierung von Maisstärkekörnern durchgeführt [20]. Weitergehende Untersuchungen wurden von NIEMANN und MEUSER [19] gemacht. Es wurde die grundsätzliche Möglichkeit aufgezeigt, Stärken durch Naßvermahlung in einer

Rührwerkskugelmühle mechanisch zu modifizieren. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß die Naßvermahlung einen wesentlich geringeren Energieaufwand als die Trockenvermahlung mit einer Kugelschwingmühle zur Erzeugung ähnlicher Produkteigenschaften erforderte. Eine systematische Beschreibung des Vermahlungsprozesses sowie eine weitergehende Betrachtung des Beanspruchungsvorganges bezüglich des Einflusses der Verfahrensparameter auf die Stärkestruktur erfolgte jedoch nicht.

Die Naßvermahlung anderer Materialien als Stärke unter Verwendung von Rührwerkskugelmühlen ist im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Braunschweig bereits umfangreich untersucht worden. Der größte Teil dieser Arbeiten betrachtet das Zerkleinerungsverhalten von Kohle, Kalkstein und Schmelzkorund [21-27]. Die Effektivität der Vermahlung bei Wahl bestimmter Werte für die Betriebsparameter Rotorumfangsgeschwindigkeit, Durchsatz, Kugelfüllgrad, Feststoffkonzentration und Mahlkörpergröße konnte anhand einer einzigen Zielgröße, der resultierenden Partikelgröße, bestimmt werden. STEHR [21] zeigte bereits, daß unter den dort gewählten Bedingungen die resultierende Partikelgröße allein von der spezifischen Energieeinleitung bestimmt wird, unabhängig davon, durch welche Betriebsparameter diese zustande gekommen ist. Dies wurde in weiteren Arbeiten [22,24,26] für die verschiedenen oben genannten Materialien bei konstantem Mahlkörperdurchmesser bestätigt.

BUNGE [23] nutzte die Rührwerkskugelmühle für einen kontinuierlichen mechanischen Zellaufschluß von Mikroorganismen. Die Zielgröße war hier nicht eine definierte Partikelgröße sondern der Aufschlußgrad. Dieser korrelierte nicht mit der spezifischen Energieeinleitung sondern mit der Beanspruchungshäufigkeit. Diese wird im wesentlichen bestimmt von der Rotordrehzahl und der Verweilzeit. BUNGE postulierte, daß ein besserer Aufschluß in Spaltraummühlen im Vergleich zu konventionellen Rührwerkskugelmühlen erreicht werden könnte, führte aber keine dementsprechenden Versuche durch. JOOST [26] untersuchte den Einfluß der Mahlraumgeometrie anhand der Zerkleinerung von Schmelzkorund. Er konnte zeigen, daß in Rührwerkskugelmühlen mit Ringspaltgeometrie in der Körnung geringfügig enger verteilte Produkte erzeugt werden, als mit Scheiben- und Stift-Gegenstift-Rührwerken. Dieses Ergebnis bestätigt die Aussage anderer Autoren [28-30], daß Ringspaltkugelmühlen durch ihre Bauform eine deutlich homogenere Energiedichte aufweisen als konventionelle Rührwerkskugelmühlen.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die systematische Beschreibung der enzymatisch-mechanischen Modifizierung von Stärken durch Naßvermahlung in einer Ringspaltkugelmühle anhand eines systemanalytischen Modells. Zur Erstellung dieses Modells sollen funktionale Beziehungen zwischen Prozeß-, System-, Struktur-

und Zielparametern anhand von Versuchsplänen mit Hilfe von Regressionsgleichungen ermittelt werden. Dazu war es notwendig, neben den durch die Modifizierung bewirkten Veränderungen der Produkteigenschaften (z.B. Kaltwasserbindevermögen, Kaltwasserlöslichkeit, Gelbildevermögen) auch die Beeinflussung der Stärkekornstruktur zu untersuchen. Daraus ergab sich das zweite Ziel dieser Arbeit, das in der Analyse der Veränderungen der Stärke auf molekularer Ebene bestand. Der Einsatz der Vielwinkel-Laser-Lichtstreuungs-Methode in Kombination mit einer Differential-Brechungsindex-Erfassung (HP-SEC-MALLS-DRI) ermöglichte es, die Molekulargewichtsverteilung und das absolute Molekulargewicht der Ausgangsstärken, sowie der vermahlenden Stärken zu bestimmen [17,31,32]. Der Einsatz der HP-SEC zur Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen von Stärken und Stärkeprodukten ist in der Literatur vielfach beschrieben worden [9,17,32-45]. Eine entscheidende Verbesserung der Methode war die Kombination der HP-SEC mit einem Verfahren zur Detektion der Streuung sichtbaren Lichts durch gelöste Moleküle [45]. Vor der Entwicklung der Vielwinkelstreulichtdetektoren (MALLS-Detektor) durch WYATT et al. [31] fand für die Molekulargewichtsbestimmung ein Kleinwinkelstreulichtdetektor (LALLS) Verwendung. Erst durch die Kombination der HP-SEC mit einem MALLS-Detektor und einem zusätzlichen Massedetektor (DRI) konnte das Molekulargewicht sowie die Molekulargewichtsverteilung einer Stärkeprobe absolut bestimmt werden.

Die Bestimmung von Molekulargewichtsparametern unter Verwendung der HP-SEC-LALLS bzw. -MALLS Technik ist in der Literatur mehrfach beschrieben worden [46-60]. Die Autoren gaben jedoch sehr unterschiedliche Ergebnisse für die Molekulargewichte (M_w) der Stärken an. Während ABERLE et al. [58] für native Maisstärke ein mittleres gewichtetes Molekulargewicht von 88×10^6 Dalton ermittelt haben, ergaben Untersuchungen von FISHMAN et al. [58,61] für Maisstärke ein M_w von 15×10^6 Dalton. Voraussichtlicher Grund für die unterschiedlichen Angaben ist die Anwendung unterschiedlicher Methoden zur Lösung der Stärken. Während ABERLE die Stärken wässrig suspendierte und anschließend autoklavierte, suspendierte FISHMAN die Proben in DMSO und unterzog sie einer Mikrowellenerhitzung. Da in den sämtlichen zitierten Arbeiten keine einheitliche Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung beschrieben ist, wurde zu Beginn der Arbeit die Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung zunächst auf das zu untersuchende Probenmaterial und das verwendete Trennsystem abgestimmt.

Neben der Molekulargewichtsbestimmung mittels HP-SEC-MALLS wurden durch den Einsatz der Hochleistungs-Anionenaustausch-Flüssigkeits-Chromatographie mit gepulster elektrochemischer Detektion (HPAE-PED) entstandene kurzkettige Molekülbruchstücke bis ca. 50 Glucoseeinheiten qualitativ und, soweit möglich, auch quantitativ untersucht.

2 Material und Methoden

2.1 Rohstoffe

2.1.1 Native Stärken

Für die Herstellung enzymatisch mechanisch modifizierter Stärken wurden handelsübliche Maisstärke (Cerestar, Typ GI 03402, Charge Ky 4018) und Weizenstärke (Kröner, Charge L3697) eingesetzt. Die Stärken wurden den in Kapitel 2.4 beschriebenen Analysen unterzogen. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tab. 2.1: Ergebnisse der Charakterisierung der Stärken: native Maisstärke und native Weizenstärke.

Eigenschaft	Einheit	Weizenstärke	Maisstärke
Wassergehalt	[%]	13,0	12,9
Stärkegehalt	[%]	96,8	99,4
Rohproteingehalt	[%]	3,1	0,4
Aschegehalt	[%]	0,19	0,11
Löslichkeit durch Peptisieren	[%]	1,1	0,2
Kaltwasserbindevermögen	[g/g StTS]	0,9	0,7
Kaltwasserlöslichkeit	[%]	1,3	1,1
Mittleres Molekulargewicht	[x 10 ⁶ g/mol]	10,6	40,5
Reduktionsvermögen	[%]	0,091	0,04
α -Amylaseaktivität	[PE]	0,021	n.a.*

* n.a. = nicht auswertbar

Die HP-SEC-MALLS-Anlage wurde im Hinblick auf die Trennleistung für hochpolymere Kohlenhydrate durch Vermessung von Dextranen überprüft. Dazu wurden Dextranstandards (Pharmacosmos, Dextran (D)-5, -12, -25, -50, -150, -270, -410 und -670) verwendet, deren mittlere Molekulargewichte vom Hersteller angegeben wurden. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Meßanlage wurde ein weiteres Dextran (Pharmacia Fine Chemicals, Dextran T2000) regelmäßig vermessen. Hierbei war eine technische Reinheit des Dextrans ausreichend, da die grundsätzlich erzielbare Meßgenauigkeit mittels der Dextran-Standards festgestellt worden war und über die ständig wiederholten Vermessungen des Dextrans T2000 nur die

Reproduzierbarkeit der Messungen sichergestellt wurde. Bei Unregelmäßigkeiten der Ergebnisse der Dextran T2000 Vermessungen wurden die Meßparameter anhand der Dextranstandards manuell korrigiert.

Zur Kalibrierung der HPAE-PED Messungen wurden Glucose, Maltose (Merck, Reinheit: HPLC) und die Glucosepolymere Maltotriose bis Maltoheptaose (Sigma, Reinheit: HPLC) als Standard-Oligosaccharide verwendet.

2.1.2 Poröse Stärken

Zur Erzeugung der Porosität der Maisstärke wurde aus 10 kg Stärketrockensubstanz eine 20 %ige Suspension hergestellt. Die Suspension wurde in einen doppelwandigen Behälter überführt und mit Hilfe eines Wasserbads (Gebr. Haake, Ultra-Thermostat Typ NBE) auf 37°C temperiert. Die Durchmischung der Suspension erfolgte mit einem von einem Elektromotor (Ika, RW 20) angetriebenen Propellerrührer. Zunächst wurde der für die enzymatische Reaktion optimale pH-Wert der Suspension von pH 6 mit 1 N HCl eingestellt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die α -Amylase zugegeben (2,16 KNU/ g Stärke TS). Die Einwirkzeit des Enzyms betrug 24 Stunden. Die Trennung der Stärke vom Prozeßwasser erfolgte mittels einer Schälzentrifuge (Krauss Maffay, HZ 25) mit 500xg. Das Prozeßwasser wurde mit einer Durchlaufzentrifuge (Heraeus Sepatech, Contifuge 17S) bei einer Drehzahl von 5000 min⁻¹ und einem Durchfluß von 15 l/h geklärt. Anschließend wurde die Stärke dreimal mit Leitungswasser gewaschen und im Umlufttrockenschrank (Heraeus, UT 6420) bei 35°C getrocknet.

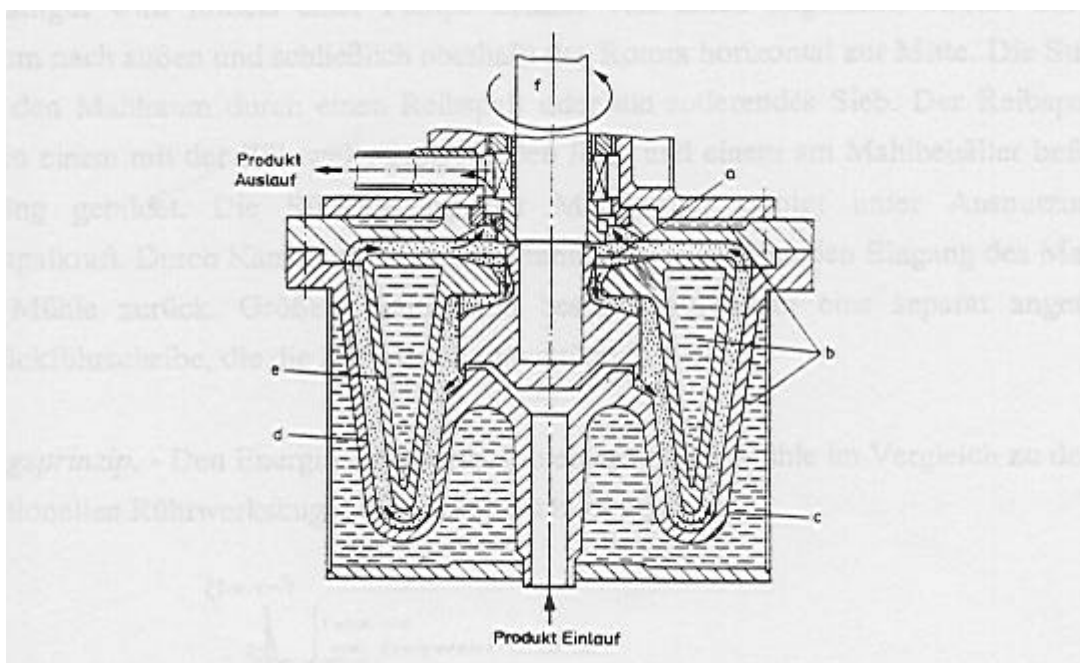
Damit für die Mahlversuche ein homogener Rohstoff zur Verfügung stand, wurden vier Chargen poröser Stärke nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnen und nach der Trocknung in einem Pflugschermischer (Gebr. Lödige, TM 100 D) gemischt.

2.2 Versuchsaufbau

Die Entwicklung eines Verfahrens zur mechanischen Modifizierung von Stärken setzte die Auswahl einer geeigneten Rührwerkskugelmühle voraus. Da zu erwarten war, daß das Ziel der mechanischen Modifizierung nur unter Einwirkung einer hohen Energiedichte zu erreichen sein würde, fiel die Auswahl auf eine Ringspaltkugelmühle. Dieser Mühlentyp zeichnet sich durch seinen kleinen Mahlspace gegenüber Rührwerkskugelmühlen anderer Bauweise dadurch aus, so daß es im Mahlraum zu einer homogenen Energiedichteverteilung kommt. Damit ist gewährleistet, daß das Mahlgut durch Wahl der Prozeßparameter, wie Massestrom und Konzentration der Suspension, gezielt beansprucht werden kann.

2.2.1 Beschreibung der Rührwerkskugelmühle

Die zur mechanischen Modifizierung der Stärke verwendete Rührwerkskugelmühle (Fryma, CoBall-Mill, Typ MS-12) ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Es handelt sich um eine Ringspaltkugelmühle mit w-förmigem Mahlraum. Durch die konische Form von Rotor und Stator bildet sich ein Gradient für die zunehmende Intensität der Mahlwirkung aus, der mit dem Abstand des Mahlspalts von der Drehachse wächst. Die mit dem Produkt in Berührung kommenden Flächen des Rotors und Stators sowie die verwendeten Mahlkugeln sind aus Zirkonsilicat gefertigt. Das Mahlgut wird zentral zugeführt, durchströmt den Mahlraum von innen nach außen und verläßt ihn durch ein Trennsieb. Die Kugeln werden zurückgehalten und durch Rückführkanäle zum Eingang des Mahlraumes zurückgeführt.



- | | |
|--------------------------------|-----------|
| a axialer Umlauf der Kugeln | d Stator |
| b Kühlmedium | e Rotor |
| c Bewegungsrichtung der Kugeln | f Antrieb |

Abb. 2.1: Querschnitt durch das Mahlgefäß der CoBall-Mühle.

Die Spaltweite des Mahlraums betrug 6,5mm, das effektive Mahlraumvolumen im Mittel $492\text{ml} \pm 3\text{ml}$. Die Bedingungen wurden so gewählt, daß das Mahlraumvolumen zwischen 40 und 60% von den Kugeln ausgefüllt wurde. Diese Angabe charakterisiert das Verhältnis aus Kugelvolumen und Mahlraumvolumen und wird als Füllgrad bezeichnet. Der Füllgrad darf bei der Keramikausführung dieses Mühlentyps 60% nicht überschreiten. Der Durchmesser der Mahlkugeln betrug 0,8 bis 1,0mm.

Das Volumen an Mahlkugeln wurde in einem Standzylinder bestimmt. Sämtliche Merkmale und technischen Parameter sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

Tab. 2.2: Merkmale und technische Parameter der verwendeten Ringspaltkugelmühle CoBall Typ MS 12.

Merkmale und technische Parameter	Spezifikation
Rotor- und Statorwerkstoff	ZrSiO ₄
Mahlkörperwerkstoff	ZrSiO ₄
Mahlspalt	6,5 mm
effektives Mahlraumvolumen	492 ml
Mahlkörperdurchmesser	0,8 - 1,0 mm
Kugelfüllgrad	variabel
maximale Drehzahl	2600 min ⁻¹
maximaler Rotoraußendurchmesser	129,2 mm
maximale Umfangsgeschwindigkeit	17,7 m/s
Produktzufuhr	variabel
Arbeitsmedium	Wasser

2.2.2 Betrieb der CoBall-Mühle

In der CoBall-Mühle wurden Stärkesuspensionen aus nativer Weizen- und Maisstärke sowie poröser Maisstärke in einem Durchgang (Passage) vermahlen. Dazu wurden bei konstantem Mahlspalt und konstanter Kugelgröße der Kugelfüllgrad, die Konzentration der Stärkesuspension, der Massestrom und die Rotordrehzahl variiert. Für die hier zu beschreibenden Versuchsergebnisse wurden die Stärken vor der Vermahlung nicht in Fraktionen mit verschiedener Partikelgröße getrennt.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Stärkesuspensionen wurden in einem zylindrischen doppelwandigen Vorlagebehälter B1, welcher mit einem von einem Elektromotor M1 (Jahnke & Kunkel, Typ RW 20) angetriebenen mehrflügligen Propellerrührer R ausgestattet war, auf etwa 20°C temperiert. Die exakte Temperatur wurde mit einem digitalen Thermometer (Testo, Typ 100) gemessen (TIR1). Die Suspension wurde über eine Schlauchpumpe P (Heidolph, Modell Nr. 521.31) in den Mahlraum MR gefördert. Über einen durch zwei Dreiwegehähne (V1 und V2) angelegten By-Pass bestand die Möglichkeit, die geförderte Suspension z.B. mit Kochsalzlösung zu markieren. Zur Ermittlung der Energieeinleitung durch den Mühlenmotor M2 wurde die Kugelmühle mit einem Leistungsmesser (Ulrich Buhr

Industrie Elektronik, Typ Unipower HPL 100) ausgerüstet. Die Wirkleistung wurde analog mit einem Schreiber (Linseis GmbH, Typ 200) aufgezeichnet (XIR). Am Produktausgang wurde die Ausgangstemperatur der Masse mit einem Thermoelement (Thermocoase, Typ TKI 20/10) gemessen und aufgezeichnet (Laboratory Technology Corp., Labtech Notebook Version 4.1.2, TIR2). Darüber hinaus wurde die Leitfähigkeit am Produktauslauf mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät (Philips, KS 2014) gemessen und kontinuierlich im Abstand von 1 Sekunde aufgezeichnet (Laboratory Technology Corp., Labtech Notebook Version 4.1.2, EIR). Das Produkt wurde in einem Becher (B2) aufgefangen. Zur Bestimmung des Massestroms wurde das jeweilige Vermahlungsprodukt über einen Zeitraum von 1 min aufgefangen und gewogen (FIR).

2.2.2.1 Trockensubstanzgehalt der Suspension

Die Einstellung der Konzentration der Stärkesuspension erfolgte unter Berücksichtigung des Wassergehalts der nativen Stärke. Es wurden Suspensionen mit Trockenmassegehalten von 12,5%, 15,0% und 17,5% hergestellt. Dazu wurden die Stärken mit einem Schneebesen klumpenfrei in Leitungswasser suspendiert.

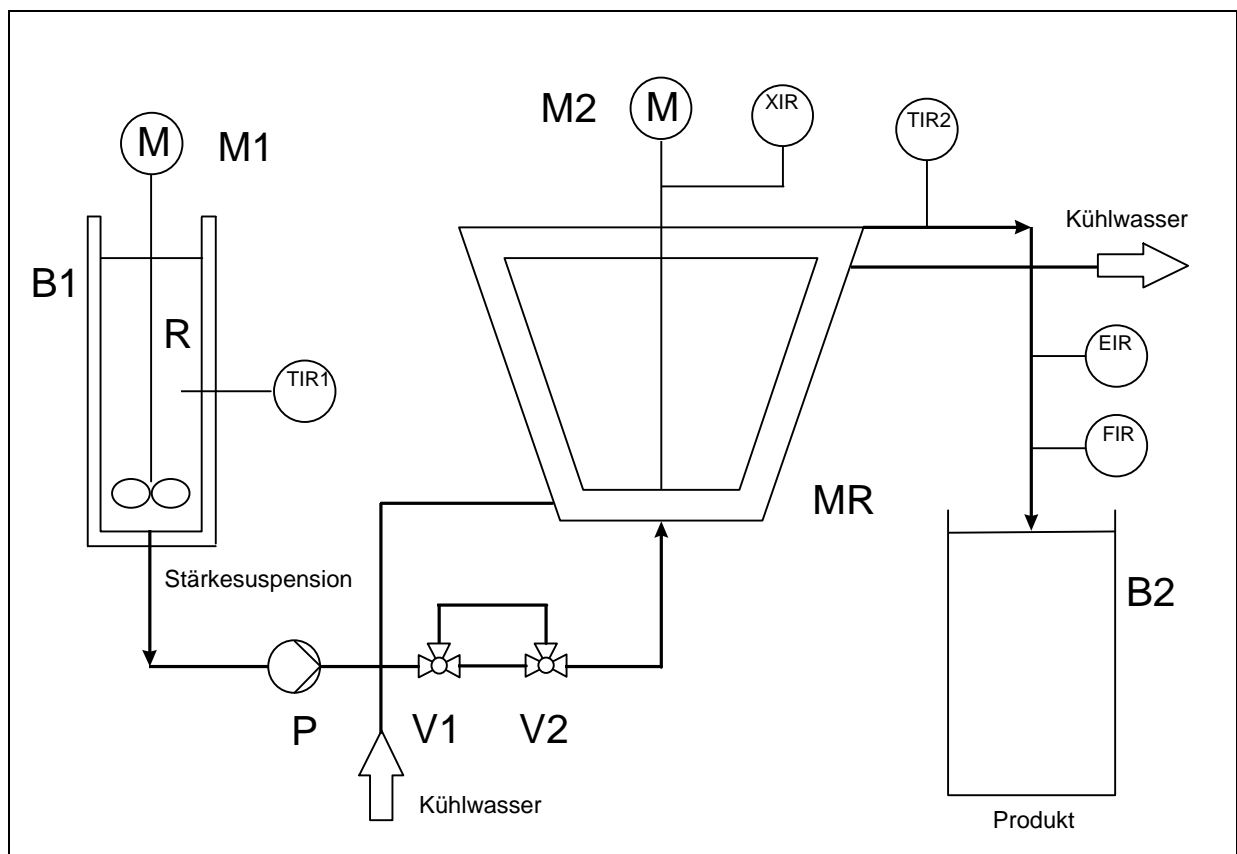


Abb. 2.2: Schema der Versuchsanlage.

2.2.2.2 Einstellung des Massestroms

Der Massestrom wurde über die Drehzahl des Pumpenkopfes der Schlauchpumpe eingestellt. Zur Überprüfung des Massestroms wurde das Produkt zweimal über einen Zeitraum von einer Minute aufgefangen und ausgewogen. Die Drehzahl des Pumpenkopfes wurde mit einem Drehzahlmesser (Kienzle Apparate GmbH, Typ Deumo 2) an der Rotorwelle gemessen. Sie ist stufenlos einstellbar und beträgt maximal 600 min^{-1} . Der Massestrom (\dot{m}) wurde zwischen 15,0 und 35,0 kg/h variiert.

2.2.2.3 Messung der Rotordrehzahl

Die Rotordrehzahl wurde im Bereich von 2200 bis 2600 min^{-1} variiert. Die Drehzahl wurde mit einem Drehzahlmesser (Testo, Typ 4700) an der Rotorwelle gemessen. Sie ist stufenlos bis zu einer maximalen Drehzahl von 2600 min^{-1} einstellbar. Die Rotordrehzahl (N) bestimmt die spezifische mechanische Energieeinleitung (SME) nach Gleichung 2.1.

$$\text{SME} = M_d \cdot 2\pi \cdot N / \dot{m} \quad [\text{Wh/kg}] \quad (2.1)$$

mit M_d = Drehmoment

2.2.2.4 Bestimmung der spezifischen mechanischen Energieeinleitung (SME)

Die SME wurde aus der Differenz der Leistungsaufnahme (P_{Gesamt}) der Mühle unter den Versuchsbedingungen der Mahlung der Stärkesuspensionen und der Leerleistungsaufnahme (P_{Leer}) bestimmt. Die Leerlaufleistung wurde bei Durchfluß von Wasser gleichen Volumenstroms zum Volumenstrom der Stärkesuspension unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bestimmt. Dabei wurde in einer ersten Näherung davon ausgegangen, daß der Volumenstrom für das Wasser und die Stärkesuspension am Ausgang der Mühle annähernd gleich groß war.

Die SME wurde nach der Gleichung 2.2 errechnet:

$$\text{SME} = \frac{P_{\text{Gesamt}} - P_{\text{Leer}}}{\dot{m}_{\text{SiTS}}} \quad [\text{Wh/kg}] \quad (2.2)$$

mit \dot{m}_{SiTS} = Stärketrockenmassestrom [kg/h]

Die SME wurde auf die Trockenmasse an Stärke in der Suspension bezogen. Diese Bezugsgröße vernachlässigt, daß unter der Energieeinwirkung ein mechanisch vom Suspensionsmittel nicht mehr trennbares Partikelgel entstand, in das ein Teilbetrag des insgesamt aufgewendeten Energiebetrags, inklusive der für die Vermahlung der

Partikel, eingegangen war. Ein weiterer Teilbetrag ging über die Erwärmung des Kühlwassers für den Vermahlungsvorgang verloren. Die Temperatur im Inneren des Mahlraums wurde über die Kühlung, die über einen Wassermantel des Stators erfolgte, so gelenkt, daß eine Produkttemperatur vom 40°C nicht überschritten wurde. Der Kühlwasserstrom betrug im allgemeinen ca. 380 kg/h. Bei der Vermahlung von nativer Maisstärke schwankte der Kühlwasserdurchfluß auf Grund eines technischen Problems zwischen 200 und 380 kg/h.

2.2.2.5 Bestimmung der spezifischen thermischen Energieumwandlung (STU)

Aus den während des Versuchs aufgezeichneten Produkttemperaturen wurde ein Mittelwert gebildet (Microsoft Corp., Microsoft Excel 7.0). Die unter den gewählten Versuchsbedingungen ermittelten Ein- und Ausgangstemperaturen wurden nach Gleichung 2.3 in eine spezifische thermische Energieumwandlung (STU) umgerechnet. Dabei mußte, im Unterschied zur spezifischen thermischen Energieeinkleitung, wie sie bei der Kochextrusion definiert ist, beachtet werden, daß bei der Naßvermahlung in einer CoBall-Mühle lediglich eine Umwandlung eines Teils der mechanisch zugeführten Energie in thermische Energie vorliegt.

$$STU = \frac{C_{pSt} \times (T_{PA} - T_{PE})}{3,6} \quad [Wh/kg] \quad (2.3)$$

STU = Spezifische thermische Energieumwandlung

C_{pSt} = spezifische Wärmekapazität von Stärke = 2,4 kJ/kg·°C

T_{PE} = Produkteingangstemperatur [°C]

T_{PA} = Produktausgangstemperatur [°C]

2.2.2.6 Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

Als Maß für die Homogenität der Energieeinkleitung wurde die mittlere Verweilzeit der Stärkesuspension im Mahlraum bestimmt. Die mittlere Verweilzeit wurde über die Änderung der Leitfähigkeit einer mit Kochsalzlösung markierten Stärkesuspension bestimmt. Dazu wurde die Stärkesuspension nach Einstellung konstanter Vermahlungsbedingungen am Produkteinlauf über eine Probeschleife mit 2 ml gesättigter Kochsalz-Lösung markiert. Nach der Markierung wurde die Leitfähigkeit der Masse am Produktauslauf mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät (Philips, KS 2014) kontinuierlich im Abstand von 1 Sekunde aufgezeichnet (Laboratory Technologies Corp., Labtech Notebook Version 4.1.2). Die Messung wurde für jeden Versuch zweimal durchgeführt und ein Mittelwert errechnet.

2.2.2.7 Trocknung der vermahlenden Stärken

Die nach der Vermahlung erhaltenen, mehr oder weniger viskosen Produkte wurden, z.T. nach Verdünnung auf 12,5% TS, in einem Sprühtrockner (Büchi, Mini Spray Dryer, Typ 190) unter konstanten Bedingungen getrocknet. Die Trocknung erfolgte bei einer Lufteintrittstemperatur von 170°C und einer Austrittstemperatur von 80°C. Im Sprühtrockner wurde der Druck durch ein Gebläse im Vergleich zum Umgebungsdruck um 45mbar abgesenkt. Das Trocknungsprodukt wurde so durch den Sprühtrockner gesaugt und im Zyklon abgeschieden.

Bei der Sprühtrocknung der Proben mit dem Original-Sprühturm des Herstellers aus Glas entstanden erhebliche Ablagerungen an der Sprühturmwand, die deutliche Produktverluste verursachten. Die Ausbeute an sprühgetrocknetem Produkt betrug hier nur ca. 10% der zugeführten Trockenmasse, die im Zyklon des Trockners abgeschieden wurden. Um die Ausbeute zu steigern, wurde der Original-Sprühturm (Höhe: 45cm, Durchmesser: 13cm) im späteren Verlauf der Versuche gegen einen isolierten zylindrischen Metallsprühturm (Höhe: 90cm, Durchmesser: 60cm) ausgetauscht. Danach konnten jeweils zwei pulverförmige Fraktionen erhalten werden, denn etwa 40% der Stärke wurden im Zyklon abgeschieden und die übrigen ca. 60% verblieben im Sprühturm. Letztere Fraktion befand sich auf dem Sprühbehälterboden und konnte leicht von diesem entfernt werden. Die Fraktionen wurden vereint und zehn Minuten in einer Mischmaschine (WAB, Turbula) gemischt. Die Ausbeute der Sprühtrocknung konnte so auf ca. 100% gesteigert werden.

2.3 Versuchsplanung und Auswertung

Die Vermahlungsversuche wurden nach Faktorenversuchsplänen durchgeführt. Dabei wurden den variablen Prozeßparametern jeweils Werte auf äquidistanten Niveaus zugewiesen. Dadurch ergab sich, je nach Versuchsanordnung, eine unterschiedliche Anzahl möglicher Kombinationen der Vermahlungsparameter. Durch Fraktionierung der Faktorenversuchspläne nach Box und Wilson [62,63] wurde der Versuchsaufwand begrenzt.

Zur statistischen Auswertung der Versuche und der Analysenergebnisse wurde das Statistikprogrammpaket SAS Systems for Windows 3.10, Release 6.08 verwendet. Das Paket setzt sich u.a. aus den Teilen SAS/Basic [64] und SAS/Stat [65] zusammen. Es wurden die Prozeduren Proc CORR und Proc REG verwendet.

Mit der Prozedur Proc CORR [64] können Korrelationskoeffizienten nach verschiedenen Methoden bestimmt werden. Zur Bestimmung der Korrelation zwischen verschiedenen, in einer Untersuchung erhaltenen Ergebnissen wurde der Korrelationskoeffizient nach PEARSON bestimmt [66,67].

Mit der Prozedur Proc REG [64] können lineare Ein- und Mehrfachregressionen [66] erstellt und die Ergebnisse auf verschiedene Art überprüft werden. Den Regressionsberechnungen konnten aufgrund der Versuchsauswahl Gleichungsansätze quadratischer oder auch logarithmischer Zusammensetzung zugrunde gelegt werden. Die Prozedur wurde vor allem dazu genutzt, die funktionalen Zusammenhänge zwischen beeinflussenden und beeinflussten Parametern des Prozesses zu überprüfen.

Mit der Option „Selection=maxr“ können die einzelnen Glieder des Gleichungsansatzes auf die Signifikanz ihrer Wirkung auf die jeweils verglichene Größe geprüft werden. Dabei wird für jede mögliche Kombination der Gleichungsterme eine Regressionsrechnung durchgeführt. Für jede Anzahl berücksichtigter Terme, also für Gleichungen mit 1, 2, 3 usw. Termen, wird die Kombination gesucht, die das höchste Bestimmtheitsmaß (r^2) liefert. Für jeden Term wird darüberhinaus ein F-Test [63] durchgeführt. Der als Testergebnis ausgedruckte Prob > F-Wert kann als direktes Maß für die Signifikanz der Wirkung des jeweiligen Terms auf die Zielgröße verwendet werden, weil darin der F-Testwert über die Anzahl der Freiheitsgrade, d. h. die Anzahl der nicht zur Beschreibung der Funktionsgleichung benötigten Versuchsergebnisse des der Berechnung zugrunde liegenden Datensatzes umgerechnet ist. Ein Term wurde dann als signifikant angesehen, wenn der Prob > F Wert kleiner als 0,05 war, was einer Wirkungssignifikanz von > 95% entspricht.

2.4 Analysenmethoden

2.4.1 Bestimmung des Wassergehaltes

Der Wassergehalt der Stärkeproben wurde als Gewichts Differenz im Wärmeschrank (Heraeus, Typ T 6060) nach DIN EN ISO 1666 Norm bestimmt [68].

2.4.2 Bestimmung des Stärkegehaltes

Die Bestimmung des Stärkegehaltes erfolgte über die durch enzymatische Hydrolyse mit Amyloglucosidase gebildete Glucose nach den Angaben des ICC Standards Nr. 128 [69]. Dabei wurde in Abwandlung der ICC-Standard-Methode die gebildete Glucose nicht mit Glucoseoxidase (GOD-Methode), sondern mit Hexokinase und Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase über NADPH als Meßgröße mit Hilfe eines Photometers (Pharmacia, Typ Ultrospec III) bei einer Wellenlänge von $\lambda=340$ nm bestimmt [70].

2.4.3 Bestimmung des Rohproteingehaltes

Der Rohproteingehalt wurde über die Stickstoffbestimmung nach dem Kjeldahl-Verfahren nach DIN EN ISO 3188 bestimmt. Zur Umrechnung des Stickstoffgehalts in den Rohproteingehalt wurde der Faktor 6,25 verwendet [71].

2.4.4 Bestimmung des Aschegehaltes

Der Aschegehalt wurde durch Veraschen bei 900°C nach DIN EN ISO 3593 bestimmt [72].

2.4.5 Bestimmung des Kaltwasserbindevermögens und der Kaltwasserlöslichkeit

Die Bestimmung des Kaltwasserbindevermögens (KWB) und der Kaltwasserlöslichkeit (KWL) der vermahlenden Stärke erfolgte in Anlehnung an die von RICHTER et al. [73] beschriebene Methode. Abweichend von der Vorschrift wurde die Bestimmung bei Raumtemperatur und die Zentrifugation mit einer Zentrifugalbeschleunigung von 9630xg durchgeführt.

2.4.6 Bestimmung des Gelbildungsvermögens und der Gelstabilität

Zur Bestimmung der Geleigenschaften wurden unter Berücksichtigung des Wassergehalts der Stärken klumpenfreie Gele mit 25% Trockensubstanzgehalt unter definierten Bedingungen hergestellt. Die Stärken wurden unter Verwendung eines konventionellen Haushaltsmixers (Moulinex, Supermix 160) mit destilliertem Wasser zunächst eine Minute angerührt. Nach 30 Minuten Quellzeit wurden die Gele nochmals 1 Minute auf höchster Stufe gerührt.

Gefrier-Tau-Stabilität.- Die Bestimmung der Gefrier-Tau-Stabilität erfolgte nach einer für solche Produkte entwickelten Methode [5]. Die Methode beruht darauf, die Stabilität der Wasserbindung in dem Gel bei 11600xg festzustellen. Dazu wird das Gel in Reaktionsgefäße (Eppendorf, 1,5ml) gefüllt und wiederholt bei -20°C eingefroren und nach jeweils einer Woche wieder aufgetaut. Das nach den Zyklen nicht gebundene Wasser (Überstand) wurde sofort nach der Zentrifugation dekantiert, durch Wägen bestimmt und auf die Einwaage bezogen.

Analog dem Kaltwasserbindevermögen KWB [73] wurde aus dem Überstand nach der Gleichung 2.4 ein KWB*.a bestimmt, wobei a sich aus der Anzahl der Gefrier-Tau-Zyklen ergab. KWB*.a kann maximal 3 g/g StTS betragen.

$$\text{KWB}^* \cdot a = \frac{0,75 \times E_G - \text{Überstand}}{0,25 \times E_G} \quad [\text{g/g StTS}] \quad (2.4)$$

mit	E_G	=	Geleinwaage
	$0,75 \times E_G$	=	Wasseranteil im Gel
	$0,25 \times E_G$	=	Trockensubstanzanteil im Gel

2.4.7 Bestimmung der Löslichkeit in Formamid-Natriumsulfat-Lösung

Die Löslichkeit der Stärken in einer Formamid-Natriumsulfat-Lösung wurde nach einer von KLINGLER [9] modifizierten Methode bestimmt. Der Vorteil der Methode gegenüber einer Löslichkeitsbestimmung in kaltem Wasser besteht darin, daß die hydratisierten Polysaccharide nach dem kontinuierlichen Quellungsvorgang durch die Verwendung von Formamid und Natriumsulfat in der Lösung stabilisiert werden. Die in Lösung gehenden Polysaccharide werden nach enzymatischem Abbau durch Amyloglucosidase als Glucose enzymatisch bestimmt.

2.4.8 Bestimmung des Reduktionsvermögens

Die Bestimmung des Reduktionsvermögens erfolgte in Anlehnung an die von CEH et al. [74] beschriebene Methode. Dabei werden die reduzierenden Endgruppen der Stärkemoleküle mit einer alkalischen Kalium-Hexacyanoferrat-III-Lösung oxidiert und die dabei entstehenden Fe^{2+} -Ionen mit Ceriumsulfat titriert. Zur Vermeidung störender Oxidationsvorgänge wird Formamid zugesetzt, dessen alkalische Verseifung Ammoniak als Schutzgas liefert [9]. Die verwendeten Reagenzien entsprachen den Angaben von CEH et al. [74].

Zur Herstellung der Stammlösung wurden 400 mg Stärke in einem 50 ml Meßkolben in 10 ml entmineralisiertem Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 5 ml 2 N NaOH wurde 30 min langsam geschüttelt. Danach wurde mit 1 N HCl neutralisiert und mit entmineralisiertem Wasser aufgefüllt.

Zur Messung wurden 10 ml der Stammlösung, 0,2 ml Formamid sowie 5 ml Kalium-Hexacyanoferrat-III-Lösung 15 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt und danach unter fließendem Wasser gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde quantitativ in das Titriergefäß überführt und mit 5 ml 5 N H_2SO_4 sowie 25 ml entmineralisiertem Wasser versetzt. Das während der Reaktion entstandene Kalium-Hexacyanoferrat-II wurde nach Zugabe von 3 Tropfen Ferroin mit 0,01 N Ceriumsulfatlösung titriert. Aus der verbrauchten Menge an Ceriumsulfatlösung wurde mit Hilfe einer Eichkurve die äquivalente Maltosemenge bestimmt und das Reduktionsvermögen R_M nach Gleichung 2.5 berechnet [74].

$$R_M = \frac{C_M \cdot 100}{E_{\text{StTS}} \cdot F_M} \quad [\%] \quad (2.5)$$

- C_M = äquivalente Maltosemenge [mg]
 F_M = Umrechnungsfaktor von Maltose auf Stärke = 1,11
 E_{StTS} = Einwaage an Stärketrockenmasse [mg]

2.4.9 Bestimmung von Mono-, Oligo- und Polysacchariden mittels Hochleistungs-Anionenaustausch-Flüssigkeits-Chromatographie mit gepulster elektrochemischer Detektion (HPAE-PED)

Die Bestimmung von Oligosacchariden erfolgte mittels Hochleistungs-Anionenaustausch-Flüssigkeits-Chromatographie mit gepulster elektrochemischer Detektion (HPAE-PED). Die zu untersuchenden Proben wurden in einer Konzentration von 50 bis 100mg/ml in 0,15n NaOH gelöst. Die Proben wurden anschließend mittels eines Autosamplers (Spark Holland, Typ Basic Marathon) in die Anionenaustauschersäule (DIONEX, Cabopak P 100) injiziert. Zur Trennung der Saccharide wird die Ionenstärke des Eluenten verändert. Dadurch wird die Affinität der in der Probe befindlichen Saccharide zur stationären Phase der Anionenaustauschersäule modifiziert, so daß die Saccharide getrennt werden konnten.

Die Änderung der Ionenstärke erfolgte über die Einstellung eines Gradienten beim Mischen des Volumenstroms zweier Eluenten über eine Steuerung (Knauer, HPLC Interface Box). Zur Förderung der Elutionsmittel A (150mM NaOH) und B (150mM NaOH / 500mMNaOAc) wurde jeweils eine HPLC-Pumpe (Knauer, Typ P64) eingesetzt.

Der für diese Proben in Vorversuchen ermittelte Gradient der Elutionsmittel ist in der Tabelle 2.3 aufgeführt.

Die Bestimmung der Konzentration der aufgetrennten Saccharide erfolgte über die Messung des sich durch die Konzentration der Saccharide ändernden elektrischen Meßpotentials an der Goldelektrode des eingesetzten pulsierenden elektrochemischen Detektors (DIONEX) sowie durch die Aufnahme und Auswertung der Chromatogramme mittels einer Software (Knauer, Eurochrom for Windows 2000 Vers.1.2). Die Saccharidpolymere bis zu 7 Glucoseeinheiten (DP) wurden über die Messung von Referenzsubstanzen (Glucose (DP1), Maltose (DP2) (Merck) und Maltooligosaccharide DP3-DP7 (Sigma) quantitativ bestimmt. Die Auswertung für länger-kettige Saccharide erfolgte qualitativ durch den Vergleich der Elutionszeiten der Peaks. Die Nachweisgrenze für Glucose lag bei ca. 75 pmol/ml.

Tab. 2.3: Gradient des Volumenstroms zweier Elutionsmittel zur Trennung von Oligosacchariden in nativen und vermahlenden Stärken.

Zeit [min]	Eluent A - 150mM NaOH [%]	Eluent B - 150mM NaOH/500mMNaOAc [%]
0	100	0
5	95	5
20	55	45
40	35	65
45	0	100
50	0	100

2.4.10 Bestimmung von Molekulargewichten und Molekulargewichtsverteilungen von mechanisch modifizierten Stärken

2.4.10.1 Probenvorbereitung

Die Bestimmung des Molekulargewichts mittels HP-SEC-MALLS beruht auf der Messung der Streuung polarisierten Lichts durch die zu untersuchenden Moleküle. Dies setzt jedoch voraus, daß die Moleküle vollständig gelöst und in so hoher Verdünnung im Lösungsmittel vorliegen, daß sie sich nicht gegenseitig beeinflussen [31]. Zur Untersuchung der Stärkeproben wurden diese in 90%igem DMSO suspendiert und bei 95°C gelöst. Zum Lösen wurde die vermahlene Maisstärke 48h, die vermahlene Weizenstärke 120h und die vermahlene poröse Maisstärke 31h unter den angegebenen Bedingungen gerührt. Der Ansatz wurde auf eine Konzentration von ca. 1 mg/ml eingestellt, wobei die Einwaage mittels einer Präzisionswaage (Mettler, Typ M5 SA Typ) vorgenommen wurde.

2.4.10.2 Versuchsanordnung

Die schematische Darstellung der Anordnung der verwendeten Komponenten zur Molekulargewichtsbestimmung ist in Abbildung 2.3 aufgezeigt. Im folgenden werden die einzelnen Komponenten näher beschrieben.

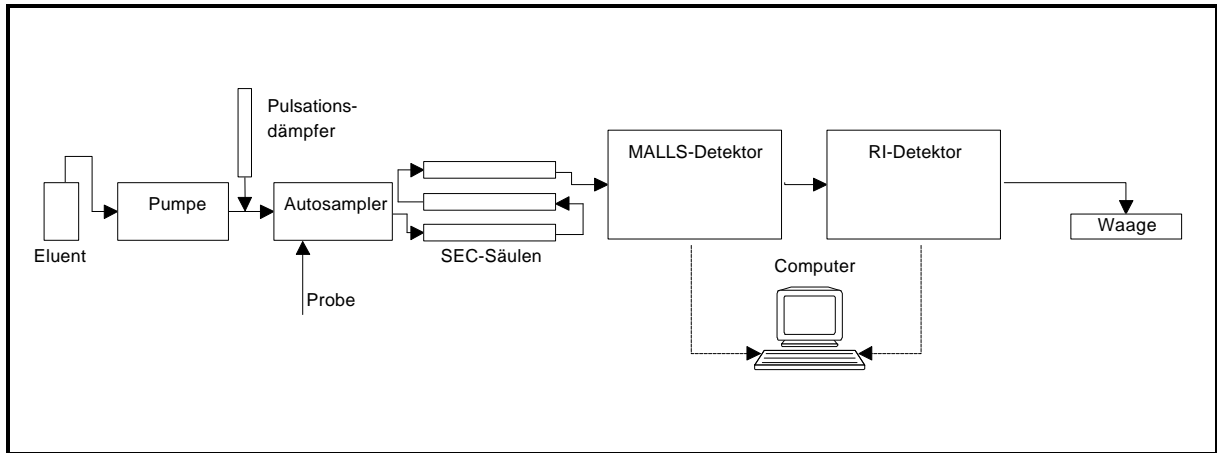


Abb. 2.3: Versuchsanordnung zur Molekulargewichtsbestimmung mittels HP-SEC-MALLS Technik.

Elutionsmittel.- Es wurde ein Puffer aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat (0,2m, pH 9) verwendet [75]. Damit eine hohe Kontinuität der Messungen gewährleistet werden konnte, wurde von dem verwendeten Elutionsmittel eine größere Menge hergestellt (7-8 l). Das Elutionsmittel wurde vor der Verwendung mittels eines Vakuumfiltrationsapparates über ein Cellulosenitratfilter (Sartorius) mit einer Porengröße von 0,45 μm filtriert. Zum Entgasen des Elutionsmittels wurde ein kontinuierlicher Degasser (ERC, Typ ERC-3114) eingesetzt. Der Degasser wurde zwischen Elutionsmittelbehälter und HPLC-Pumpe installiert.

Pumpe.- Es wurde eine HPLC-Pumpe (Knauer, Typ 364) eingesetzt. Da die Flußrate des Elutionsmittels genau bekannt und während der Messungen konstant sein muß, um korrekte reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, wurde die an der Pumpe eingestellte Flußrate täglich durch Auslitern überprüft. Der ermittelte Fluß wurde in die Software übernommen und bei den Messungen als Flußrate eingerechnet. Die Konstanz des Elutionsmittelflusses während der Messungen wurde dadurch kontrolliert, daß die Masse des Eluats mittels einer Waage (Genauigkeit $\pm 0,01\text{g}$) kontinuierlich überprüft wurde.

Pulsationsdämpfer.- Da die Pulsation des Eluentenstroms, bedingt durch den Kolbenhub der Pumpe, eine deutlich sichtbare Störung der Meßsignale der Detektoren hervorrief, mußte diese Pulsation gedämpft werden, um exakte Messungen zu ermöglichen. Dazu wurde zwischen Pumpe und Autosampler eine weitere Säule über ein T-Stück eingebaut. Diese Säule war, bis auf einen kleinen Kopfraum, in dem Luft eingeschlossen war, mit Elutionsmittel gefüllt. Dadurch wirkte diese Säule nach dem Prinzip eines Windkessels pulsationsdämpfend auf den Fluß des Elutionsmittels.

Autosampler.- Zur Probeninjektion wurde zunächst ein manuelles HPLC-Injektionsventil (Knauer, Typ A0614) eingesetzt. Da die einzelnen Messungen jedoch sehr lange dauerten, wurde die Anlage, um sie effektiver nutzen zu können, um einen Autosampler (Spark Holland, Typ Basic Marathon) erweitert.

Weil die einstellbare Analysenzeit des Autosamplers werksseitig auf 99 min 59 sec begrenzt war, jedoch für die durchzuführenden Messungen Analysenzeiten von mindestens 120 min notwendig waren, wurde eine externe Zeitunterbrechung für die Autosampleruhr gebaut und über den Aux 1-2 Anschluß an den Autosampler angeschlossen. Dadurch waren Analysenzeiten von > 100 min einstellbar. Die Zeitunterbrechung wurde bei den durchgeführten Messungen auf 20 min eingestellt.

Probenschleife.- Zur korrekten Auswertung der mittels HP-SEC-MALLS durchgeführten Messungen mußte die über die Probenschleife eingegebene Probenmenge genau bekannt sein. Dazu gehörte neben der exakten Einwaage der Probe auch die genaue Kenntnis über das Volumen der beiden verwendeten Probenschleifen. Das Volumen der Probenschleifen wurde mit Wasser bei 25°C (Dichte: 1,0000 g/cm³) bestimmt. Die verwendeten Probenschleifen besaßen Volumina von 49µl bzw. 96µl.

Size Exclusion Chromatography (SEC) Säulen.- Zur Größenausschluß-Chromatographie wurden SEC-Säulen (Shodex, Typ OHpak SB-800) verwendet. Aus der SB-800 Serie wurden die Vorsäule 800P und die Säulen 805, 804 und 802.5 in der hier genannten Reihenfolge eingesetzt. In Tabelle 2.4 sind die Spezifikationen der Säulen dargestellt.

Die Säulen sind mit einem Polyhydroxymethylmetacrylate-Gel gefüllt. Der maximale Arbeitsdruck der Säulen beträgt 30 kg/cm². Die maximale Arbeitstemperatur wird mit 70°C angegeben. Die empfohlene Flußrate des Elutionsmittels durch die Säulen ist max. 0,5ml/min [76].

Tab. 2.4: Spezifikationen der verwendeten SB-800 HQ OHpak SEC-Säulen [76]

SEC-Säule	Ausschlußgröße [g/mol]	Theoretische Böden / 30 cm
OHpak SB-802.5	1×10^4	15.000 (mindestens)
OHpak SB-804	1×10^6	15.000 (mindestens)
OHpak SB-805	4×10^6	10.000 (mindestens)

Mehrwinkel-Laserlichtstreuungs (MALLS) – Detektor.- Zur Bestimmung der Lichtstreuungs-Eigenschaften der Stärken wurde ein MALLS-Detektor (Wyatt Technology, Typ Dawn DSP Laser Photometer) verwendet. Als Lichtquelle wurde ein Helium-Neon Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm benutzt. Um ein Überschreiten des Meßbereiches zu vermeiden, wurde das Meßsignal geräteseitig um den Faktor 100 reduziert. In Abbildung 2.4 ist die Glasmeßzelle des Detektors und die Anordnung der Streulichtdioden dargestellt.

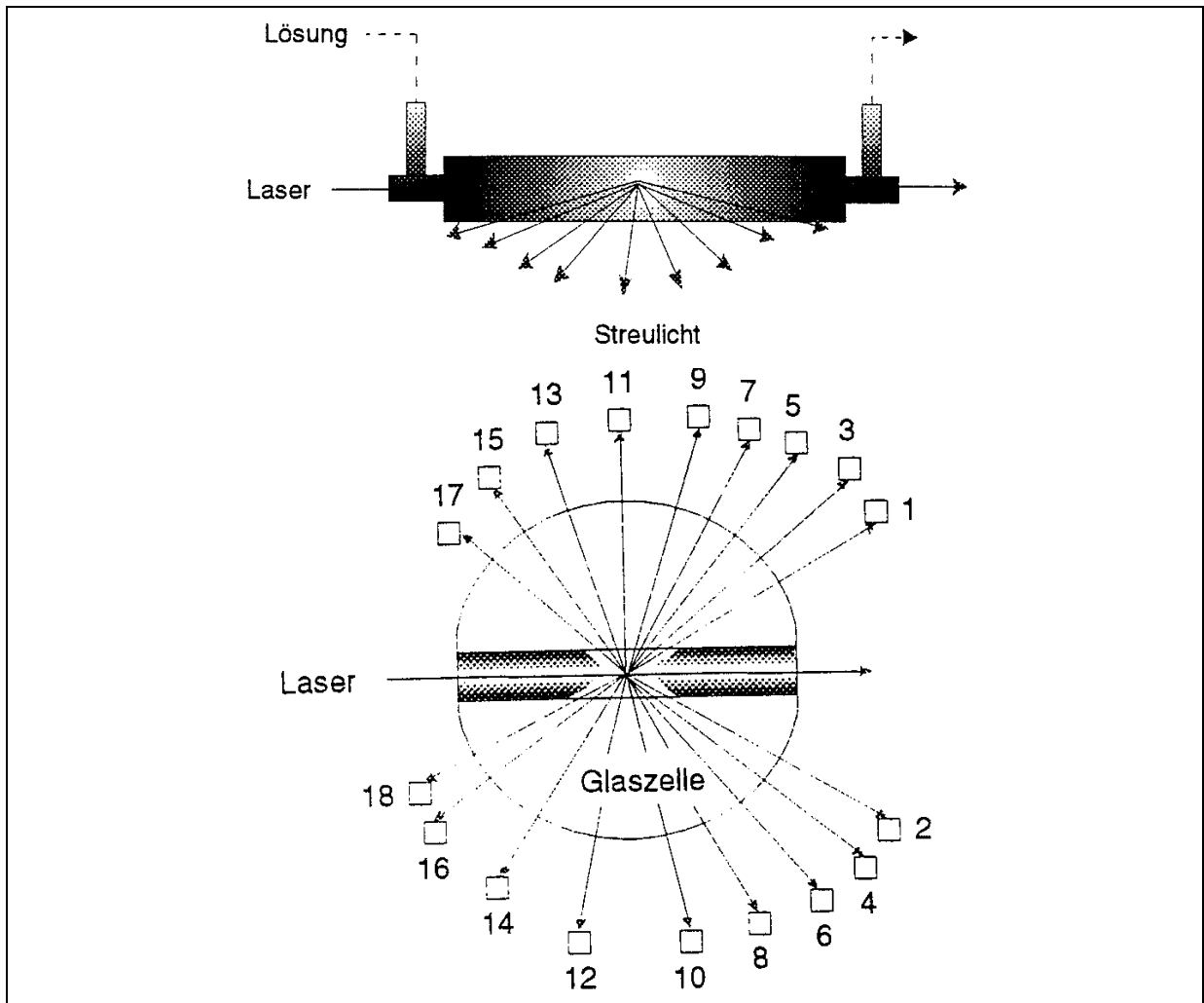


Abb. 2.4: Meßzelle des MALLS-Detektors mit den Streulichtdetektoren 1-18.

Brechungsindex (RI) – Detektor.- Die Bestimmung der Änderung des Brechungsindex des Elutionsmittels durch die darin gelösten Proben wurde mittels eines Refraktationsindex (RI)-Detektors (Wyatt Technology, Typ Optilab DSP Interferometric Refractometer) durchgeführt [77]. Der RI-Detektor war mit zwei auswechselbaren Meßzellen, der P2-Zelle mit einer Meßstrecke von 0,2 mm, und der P10-Zelle mit einer Meßstrecke von 1 mm, ausgerüstet. Für die durchgeführten Messungen wurde die P10 Meßzelle eingesetzt. Die Temperierung des RI-Detektors erfolgte auf 45°C.

Die absolute Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilung mittels Lichtstreuung setzt die Kenntnis des Brechungsindexinkrements des gelösten Stoffes voraus. Für Stärke wurde hier der üblicherweise verwendete Wert von 0,150 ml/g und für die Dextrane der Wert 0,155 ml/g benutzt [54,78,79].

Meßsignalaufnahme vom MALLS- und RI –Detektor.– Die Meßdaten des MALLS- und des RI-Detektors wurden über eine serielle Schnittstelle von einem Computer (Highscreen, Typ 486, 100 Mhz 8 MB RAM) mittels der Standard Software für die verwendeten Detektoren aufgenommen. Das Softwarepaket umfaßte die Programme Astra for Windows 4.20 [80], DNDC for Windows 5.00 [81], Easi 7.03 [82] und Dawn 2.06 [83].

2.4.10.3 Mittlere Molekulargewichte

Die zur MALLS zugehörige Software Astra for Windows 4.20 errechnet nach manueller Festlegung einer Basislinie und des Peakbereichs aus den Meßdaten des MALLS- und des RI-Detektors verschiedene Mittelwerte für das Molekulargewicht. Dies sind der Zahlenmittelwert (M_n), der Gewichtsmittelwert (M_w) und der z-Mittelwert (M_z) der Molmasse einer Probe. Für eine monodisperse Probe gilt dabei, daß $M_n = M_w = M_z$ ist [31]. Bei polydispersen Proben gilt dagegen, daß $M_n < M_w < M_z$ ist, da M_n von den kleineren Teilchen der Probe beeinflusst wird, M_w und M_z dagegen eher von den größeren [31].

Für die Berechnung der Molekulargewichte vermahlener Stärken wurde im Auswerteprogramm „Astra for Windows 4.02“ die Auswertemethode „Berry“ [31], erster Ordnung unter der Option der 100%igen Massewiederfindung angewendet. Die Berechnung wurde unter Einbeziehung der Streulichtdetektoren Nr. 4-17 durchgeführt. Die Methode nach Berry wurde gewählt, da sie für sehr große Moleküle, wie beispielsweise Amylopektin, genauere Ergebnisse liefert als die Methoden nach Zimm oder Debye [31, 84]. Als Berechnungsgrundlage zur Bestimmung des Molekulargewichts verwendet die Software Astra 4.20 die Gleichung 2.6 [85,86].

$$\frac{R_\theta}{K \cdot c} = M_w \cdot P(q) - 2A_2 \cdot c \cdot M_w^2 \cdot P^2(q) \quad (2.6)$$

Dabei ist M_w das mittlere gewichtete Molekulargewicht, c die Konzentration der gelösten Molekülfraction und K eine optische Konstante, die u.a. aus dem differentiellen Brechungsindexinkrement (dn/dc) der gelösten Probe errechnet wird. A_2 ist der sogenannte zweite Virialkoeffizient der eine Konzentrationabhängigkeit aufweist und $P(\theta)$ ein theoretisch hergeleiteter Form-Faktor der Moleküle. R_θ das

Exzeß-Rayleigh-Verhältnis wird bei Streulichtmessungen aus der Intensität des gestreuten Lichtes nach der folgenden Gleichung 2.7 berechnet.

$$R_e = \frac{(I_e - I_e^{LM}) \cdot r^2}{I_o \cdot V} \quad (2.7)$$

Dabei ist I_θ die Intensität des gesamten gestreuten Lichtes, I_θ^{LM} die Intensität des durch das Lösungsmittel gestreuten Lichtes, r der Abstand des Lichtstreuendetektors vom betrachteten Streuvolumen V und I_o die Intensität des einfallenden Lichtes [31].

2.4.11 Bestimmung der Veränderungen der Stärkekornstruktur

Zur Beurteilung der durch die Vermahlung bewirkten Veränderungen der Stärkekornstruktur wurden licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewertet.

Lichtmikroskopische Untersuchungen.- Die Stärkegele wurden in einem Lichtmikroskop (Zeiss, Typ Axioskop) im polarisierten Licht qualitativ beurteilt. Dazu wurden Fotos ausgewertet, die mit einer auf dem Mikroskop installierten Kamera (Zeiss, Typ 456070) aufgenommen worden waren. Die Auswertung erfolgte anhand des sichtbaren Verlusts des Polarisationskreuzes der Stärkekörner unter Zuweisung zu den Begriffen stark, mittel und wenig beansprucht.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.- Zur Probenvorbereitung wurden die nativen und die vermahlenen sprühgetrockneten Stärken mittels doppelseitigem Klebeband auf einem Aluminium-Probenteller fixiert und im Anschluß daran in einem Sputter Coater mit Gold bedampft (Typ SCD 030, Balzers Union).

Die Aufnahmen wurden mit Hilfe eines REM-Gerätes S 2700 der Fa. Hitachi erstellt, die Fotografien „on-line“ mit einer Kamera (A3 Data S, Pentax) aufgenommen.

Die Betriebsbedingungen der REM wurden wie folgt gewählt:

Beschleunigungsspannung	=	20kV
Strahlstrom	=	$2-7 \times 10^{-11}$ A
Arbeitsabstand	=	10mm

2.4.12 Bestimmung der α -Amylaseaktivität

Die α -Amylaseaktivität der Stärken wurde mit dem Phadebas-Test bestimmt. Der Phadebas-Test basiert auf der Verwendung einer quervernetzten wasserunlöslichen Stärke, an die ein blauer Farbstoff kovalent gebunden ist. Das Substrat ist resistent gegenüber dem Abbau durch β -Amylase. [87]. Es konnte somit die α -Amylaseaktivität spezifisch nachgewiesen werden. Es entstanden wasserlösliche gefärbte Bruchstücke, deren Konzentration im Photometer durch Extinktionsmessung bestimmt wurde.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Herstellung und Charakterisierung mechanisch modifizierter Stärken

Ziel dieses Abschnitts der Arbeit war es zunächst, ein systemanalytisches Modell für die Naßvermahlung von Stärke zu erstellen. Dazu wurde der von VAN LENDERICH und MEUSER [88-91] für die Kochextrusion stärkehaltiger Rohstoffe beschriebene Ansatz sinngemäß auf die Vermahlung von Stärke übertragen.

3.1.1 Erstellung eines systemanalytischen Modells zur Naßvermahlung von Stärke in einer Rührwerkskugelmühle

Bei der Erstellung des systemanalytischen Modells waren unter den Maschinenparametern der Rührwerkskugelmühle im Hinblick auf die Planung der Mahlversuche vor allem diejenigen von Bedeutung, die uneingeschränkt quantifizierbar und stufenlos einstellbar waren. Dies waren die Rotordrehzahl, der Kugelfüllgrad und der Produktmassenstrom. Von den Stoffparametern war nur der Trockensubstanzgehalt der Stärkesuspension (bzw. Produktwassergehalt) stufenlos einstellbar.

Eine Variation der genannten Prozeßgrößen beeinflusst jeweils die mechanische Energieeinleitung in die Stärke während der Vermahlung. Resultierend aus der Wahl der Prozeßparameter ändert sich außerdem die thermische Beanspruchung der Stärke sowie die Verweilzeit. Die unterschiedliche Energieeinleitung bewirkt in unterschiedlichem Ausmaß die Auflösung der Kornstruktur, der kristallinen Bereiche, der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kovalenten Bindungen. Es wurde angenommen, daß aus diesen strukturellen Veränderungen der Stärke jeweils veränderte funktionelle Eigenschaften der Produkte, wie das Kaltwasserbindevermögen, die Kaltwasserlöslichkeit, die FN-Löslichkeit, das Reduktionsvermögen, das Gelbildungsvermögen und die Stabilität der aus ihr herzustellenden Gele resultieren würden. Diese Eigenschaften bestimmen wiederum im wesentlichen Maße die Möglichkeiten einer potentiellen Anwendung, z.B. als Fettaustauschstoffe in Lebensmitteln.

Das auf der Grundlage dieser Versuche und Annahmen entwickelte, erste systemanalytische Modell für die Naßvermahlung von Stärke ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

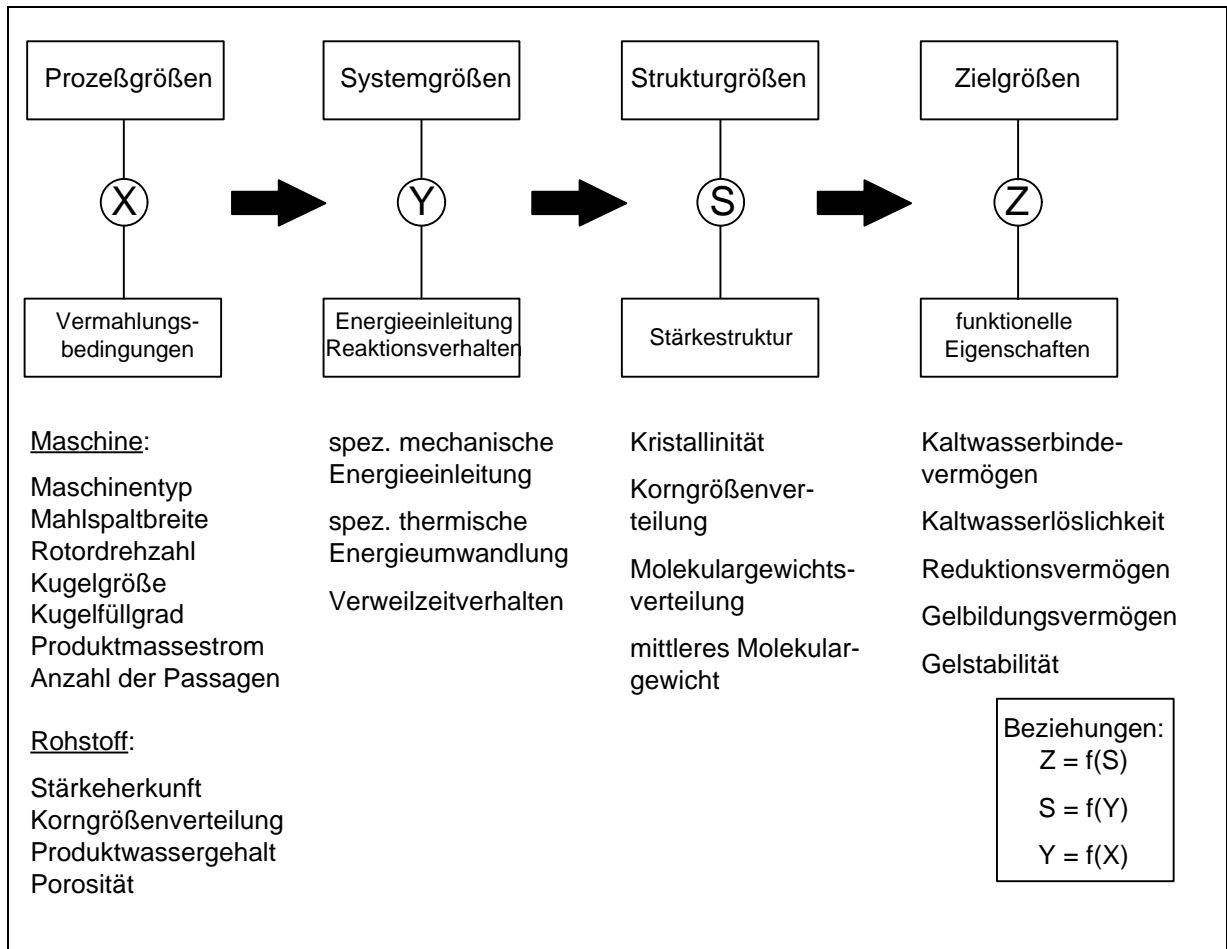


Abb. 3.1: Systemanalytisches Modell zur Naßvermahlung von Stärke in einer Rührwerkskugelmühle.

3.1.2 Verifizierung des aufgestellten Modells zur Naßvermahlung von Stärke

3.1.2.1 Versuchsplanung und Wertzuweisungen für die Naßvermahlung von nativer Weizen- und Maisstärke

Zur Überprüfung der Gültigkeit des systemanalytischen Modells wurden zunächst native Weizen- und Maisstärke vermahlen. Die durch enzymatische Behandlung hergestellte poröse Maisstärke wurde vorerst nicht unter diesen Bedingungen vermahlen, weil zunächst eine rein mechanische Modifizierung untersucht werden sollte.

Die Versuche wurden so geplant, daß für jede variable Prozeßgröße ein möglichst großer Wertebereich untersucht wurde. Damit sowohl lineare und quadratische Wirkungen als auch Wechselwirkungen zwischen den Prozeßgrößen erfaßt werden konnten, wurden die Versuche in Form eines Faktorenversuchsplans angeordnet. Den variablen Prozeßgrößen Kugelfüllgrad, Massenstrom, Rotordrehzahl und

Trockensubstanzgehalt der Stärkesuspension (TS) wurden Werte auf je drei äquidistanten Niveaus zugewiesen. Daraus ergab sich ein 3^4 -Faktorenversuchsplan [63]. Die zur Durchführung des vollständigen Versuchsplans erforderlichen 81 Versuche wurden nach BOX-WILSON auf eine Anzahl von 25 fraktioniert [62]. Der fraktionierte Faktorenversuchsplan ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die durchgeführten Versuche sind mit den entsprechenden Versuchsnummern gekennzeichnet. Zur Kennzeichnung der Versuche des Versuchsplans 3 (Weizenstärkevermahlung) wird den Nummern jeweils eine 3 vorangestellt. Analog wird mit dem Versuchsplan 4 (Maisstärkevermahlung) verfahren. Entsprechend der üblichen Vorgehensweise bei der Durchführung von Faktorenversuchsplänen wurde der Mittelpunktversuch (Nr. 12) viermal wiederholt. Die Stärken wurden jeweils in einer Passage vermahlen.

X ₃	X ₁	-1			0			+1		
	X ₂									
	X ₄	-1	0	+1	-1	0	+1	-1	0	+1
-1	-1	01		03				17		19
	0					10				
	+1	02		04				18		20
0	-1					11				
	0		05		14	12	15		21	
	+1					13				
+1	-1	06		08				22		24
	0					16			30	27
	+1	07		09			28	23		25

Abb. 3.2: Fraktionierter 3^4 -Faktorenversuchsplan.

Die Wertebereiche wurden im Versuchsplan (VP) 3 (Weizenstärkevermahlung) so gewählt, um eine möglichst homogene Verteilung bezüglich der erreichten spezifischen mechanischen Energieeinleitung zu erzielen. Aus Vorversuchen ergaben sich die Prozeßparameter wie in Tabelle 3.1 dargestellt. Da zu erwarten

war, daß gute Vermahlungsergebnisse lediglich im Bereich hoher Rotordrehzahlen und Kugelfüllgrade sowie kleiner Massenströme zu erzielen sein würden, wurden darüber hinaus die in Abb. 3.2 kursiv dargestellten Versuche durchgeführt. Dadurch sollte der Bereich einer hohen Beanspruchung statistisch besser abgesichert werden.

Tab. 3.1: Wertzuweisungen für die Prozeßparameter im Versuchsplan 3 zur Herstellung mechanisch modifizierter Weizenstärken, mit der CoBall-Mühle.

Parameter	Niveau		
	-1	0	+1
X ₁ : Kugelfüllgrad [%]	40	50	60
X ₂ : Massestrom [kg/h]	35	25	15
X ₃ : Rotordrehzahl [min ⁻¹]	2200	2400	2600
X ₄ : TS-Gehalt der Stärkesuspension [%]	12,5	15,0	17,5

Bei der Durchführung der Versuche zur mechanischen Modifizierung von Maisstärke wurde der Wertebereich (Tab. 3.2) bezüglich Kugelfüllgrad und Massestrom im Vergleich zur Weizenstärke deutlich eingeschränkt. Der Grund hierfür lag darin, daß bei der Weizenstärkevermahlung lediglich bei hohen Kugelfüllgraden und niedrigen Masseströmen eine deutliche Modifizierung der Stärke erreicht wurde. Vorversuche ergaben, daß sich Maisstärke ähnlich wie Weizenstärke verhielt. Daher war vorauszusehen, daß auch in dem eingeschränkten Versuchsbereich gewährleistet sein würde, daß ein weiter Wertebereich der SME erreicht wird. Durch Verringerung des Intervalls konnte der Einfluß der Prozeßgrößen auf die Systemgrößen genauer untersucht werden.

Tab. 3.2: Wertzuweisungen für die Prozeßparameter im Versuchsplan 4 zur Herstellung mechanisch modifizierter Maisstärken, mit der CoBall-Mühle.

Parameter	Niveau		
	-1	0	+1
X ₁ : Kugelfüllgrad [%]	50	55	60
X ₂ : Massestrom [kg/h]	25	20	15
X ₃ : Rotordrehzahl [min ⁻¹]	2200	2400	2600
X ₄ : TS-Gehalt der Stärkesuspension [%]	12,5	15,0	17,5

3.1.2.2 Einfluß der Prozeßparameter auf die potentiellen Systemgrößen

Der erste Schritt zur Verifizierung des postulierten systemanalytischen Modells war der Nachweis einer Abhängigkeit der potentiellen Systemparameter Verweilzeit, SME und STU von den variierten Prozeßparametern.

3.1.2.2.1 Verweilzeitverhalten

Die Breite einer Verweilzeitverteilung ergibt sich aus dem Verhältnis von axialer Transportgeschwindigkeit zu diffuser Mischgeschwindigkeit. Es müßte demnach möglich sein, durch Erhöhung der axialen Transportgeschwindigkeit, d.h. des Massestroms, und Verringerung der Mischbewegung, z.B. durch Reduzierung der Rotordrehzahl, eine engere Verweilzeitverteilung zu erreichen.

Berechnung der mittleren Verweilzeit.- Das Verweilzeitverhalten der Stärkesuspensionen in der CoBall-Mühle wurde durch Stoßmarkierung der Stärkesuspension mittels Kochsalzlösung am Produkteingang und Aufzeichnung der resultierenden Leitfähigkeit am Produktausgang bestimmt. Aus der gemessenen Leitfähigkeit $L(t)$ und der Leitfähigkeit L_0 der Suspension vor der Injektion bzw. am Ende der Meßwertaufnahme (Zeit $t = t_e$) konnte durch Normierung direkt die Verweilzeitdichteverteilung $E(t)$ ermittelt werden (Gl. 3.1), dessen Moment M_0 den Wert 1 hat (Normierungsbedingung). Diese Vorgehensweise entspricht der nach STEHR u.a. [21,22,27] für konventionelle Rührwerkskugelmühlen verwendeten Berechnungsmethode der mittleren Verweilzeit.

$$E(t) = \frac{L(t) - L_0}{\int_0^{t_e} (L(t) - L_0) \times dt} \quad \Rightarrow \quad M_0 = \int_0^{\infty} E(t) \times dt = 1 \quad (3.1)$$

Nach dieser Normierung konnte die mittlere Verweilzeit \bar{t} direkt aus dem 1. Moment (M_1) der Verweilzeitdichteverteilung bestimmt werden (Gl. 3.2).

$$M_1 = \int_0^{\infty} t \times E(t) \times dt = \bar{t} \quad (3.2)$$

Zur Beurteilung des Verweilzeitverhaltens der Stärkesuspensionen in der CoBall-Mühle wurde die ermittelte mittlere Verweilzeit \bar{t} mit der von STEHR [21] definierten idealen Füllzeit t_f verglichen. Die ideale Füllzeit ist die Zeitdauer, die zum einmaligen kompletten Befüllen des freien Mahlraumvolumens V bei einem Volumenstrom \dot{V} benötigt wird. Sie wird demnach im wesentlichen von Massestrom und Kugelfüllgrad bestimmt (vgl. Gl. 3.3).

$$t_f = \frac{V_M - V_K + V_K \times \varepsilon}{\dot{V}} \quad (3.3)$$

mit V_M = Mahlraumvolumen [ml] = 537,6ml

V_K = Kugelvolumen [ml]

ε = Lückengrad = 0,38

$$\dot{V} = \text{Volumenstrom [ml/s]} = \frac{\dot{m}}{\rho} \cdot \frac{1}{3,6}$$

mit \dot{m} = Massestrom [kg/h]

ρ = Dichte der Stärkesuspension [kg/l]

Das Gesamtvolumen V_M der CoBall-Mühle setzt sich aus zerkleinerungsaktiven und nicht zerkleinerungsaktiven Volumina zusammen. Als zerkleinerungsaktiv wird der Anteil am Mahlraumvolumen bezeichnet, welcher mit Mahlkugeln gefüllt ist. Bei der Ermittlung von \bar{t} war eine Beschränkung auf die Bestimmung der Verweilzeit der Suspension in der zerkleinerungsaktiven Zone durch die spezielle Form der CoBall-Mühle nicht möglich. Nach Injektion der Kochsalzlösung durchströmte die Suspension zunächst ein nicht zerkleinerungsaktives Volumen von etwa 46ml. Eine Berücksichtigung des nicht zerkleinerungsaktiven Volumens durch Bestimmung der Totzeit in diesem Teil der Mühle war trotz der Kenntnis dieses Problems nicht möglich. Die Drehung des konisch geformten Rotors bewirkte eine zusätzliche Förderung der Stärkesuspension durch die Mühle. Aus diesem Grund stieg die Leitfähigkeit am Produktausgang bereits an, obwohl das nicht zerkleinerungsaktive Volumen theoretisch noch nicht durchströmt war. Da eine Leitfähigkeitsmessung am Ende dieses Volumens zur Bestimmung der Totzeit bei Betrieb der Mühle aus konstruktiven Gründen nicht durchgeführt werden konnte, mußte dieser Fehler vernachlässigt werden.

Das Volumen zwischen Produktaustritt aus der zerkleinerungsaktiven Zone und der Leitfähigkeitsmeßstelle ist vernachlässigbar klein. Der sich in der Berechnung der Verweilzeit ergebene Fehler beträgt maximal 1 Sekunde.

Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Meßmethode.- Zur Überprüfung der Meßmethode zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit \bar{t} wurden bei konstantem Massestrom 14 Versuche unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die berechneten mittleren Verweilzeiten sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tab. 3.3: Mittlere Verweilzeit einer Weizenstärkesuspension in der CoBall-Mühle MS12 bei einem Füllgrad von 60%, einer Rotordrehzahl von 2600 min^{-1} , einem TS von 15,5% und einem Massestrom von 16,8 kg/h.

Nr.	Mittlere Verweilzeit \bar{t} [s]
1	90,1
2	92,1
3	86,7
4	91,4
5	91,0
6	90,0
7	97,1
8	88,3
9	89,0
10	83,0
11	89,9
12	89,1
13	93,2
14	87,2
Mittelwert	89,2
% Standardabweichung	2,8

Es wurde bewiesen, daß die Bestimmungsmethode auch für die CoBall-Mühle reproduzierbare Ergebnisse ergibt. Die Standardabweichung der ermittelten mittleren Verweilzeiten betrug lediglich 2,8 % vom Mittelwert. Die mittlere Verweilzeit betrug 89,2s, die ideale Füllzeit t_f lediglich 80,8s. Sie lag also deutlich unter der ermittelten mittleren Verweilzeit \bar{t} . Eine nähere Betrachtung dieses Phänomens wird bei der Diskussion der Ergebnisse aus der Bestimmung der mittleren Verweilzeit bei der Durchführung der Versuchspläne stattfinden.

Verweilzeitmessung bei der Vermahlung von Stärkesuspensionen.- Zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens wurden parallel zur Vermahlung von nativer Weizen- und Maisstärke gemäß den aufgestellten Versuchsplänen Verweilzeitmessungen durchgeführt. Die Messung und Auswertung erfolgte analog der oben beschriebenen Art und Weise. Die errechneten Verweilzeiten sind den Tabellen A1 und A2 im Anhang zu entnehmen.

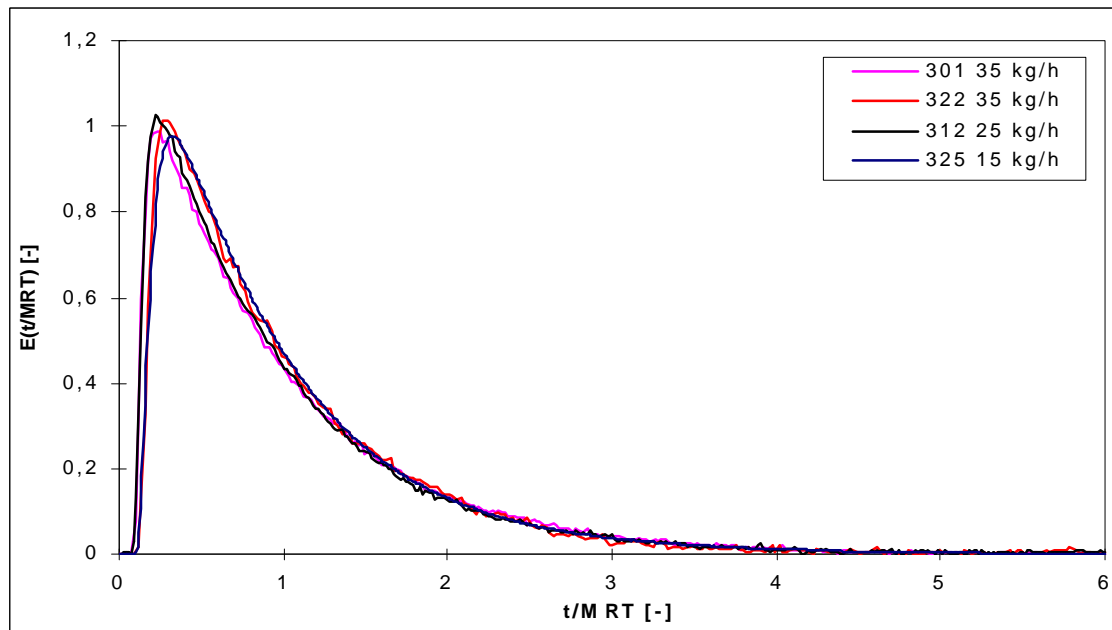


Abb. 3.3: Dimensionslose Darstellung der Verweilzeitverteilung einer Auswahl von Versuchen zur Weizenstärkevermahlung, mit der CoBall-Mühle.

In Abb. 3.3 sind exemplarisch einige Verweilzeitenverteilungen aus Versuchen dargestellt, die eine schwache, mittlere und starke Beanspruchung einer nativen Weizenstärke bei verschiedenen Masseströmen beschreiben. Die graphische Darstellung der Verweilzeitverteilung zeigte über den gesamten Versuchsbereich keine signifikanten Veränderungen mit der Änderung der Prozeßgrößen in dem gewählten Bereich. Die Breite der Verweilzeitverteilung konnte demnach entgegen den Erwartungen nicht durch eine Erhöhung des Massestroms reduziert werden. Die Dichte der Verteilung war in dem gewählten Bereich unabhängig von den Prozeßparametern. Alle Kurven erreichen nach einer Zeit von ca. $4 - 5 \times \bar{t}$ den Ausgangswert. Dieser Wert wurde auch bei KWADE, WEIT und STEHR [21,22,27] für verschiedene konventionelle Rührwerkskugelmühlen ermittelt.

Zur weiteren Auswertung des Zusammenhangs zwischen der mittleren Verweilzeit und den Prozeßgrößen wurden die Ergebnisse statistisch und in Form von Regressionsgleichungen ausgewertet. Die Gleichungen sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Es bestätigte sich sowohl für die Weizenstärkevermahlung als auch für die Vermahlung von nativer Maisstärke eine starke Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit vom Massestrom sowie eine schwache Abhängigkeit vom Kugelfüllgrad (vgl. Gl. 3.3). Die hohe Signifikanz der Gleichungen ($\text{Prob} > F = 0,0001$) und ein Bestimmtheitsmaß r^2 von 0,99 bzw. 0,95 bestätigen die Gültigkeit dieses Zusammenhangs.

Zum Vergleich wurde für die durch Gleichung 3.3 ermittelten idealen Füllzeiten eine analoge Regressionsgleichung errechnet. Da die ideale Füllzeit nach Gleichung 3.3

im wesentlichen unter Berücksichtigung von Massestrom und Kugelfüllgrad bestimmt wird, mußte eine Abhängigkeit von diesen Größen auch in Form einer Regressionsgleichung bestimmbar sein. Tatsächlich konnte die ideale Füllzeit mit einem r^2 von 0,99 in Abhängigkeit von Massestrom und Kugelfüllgrad beschrieben werden.

Die ermittelten Regressionsgleichungen wurden graphisch dargestellt (Abb. 3.4). Die die ideale Füllzeit beschreibende unterste Fläche zeigt deutlich die bestehenden Abhängigkeiten. Mit steigendem Füllgrad nimmt die mittlere Verweilzeit geringfügig ab, mit sinkendem Massestrom jedoch stark zu.

Tab. 3.4: Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit von Massestrom und Kugelfüllgrad, in der CoBall-Mühle.

	Mittlere VWZ für die Vermahlung von nativer Maisstärke		Mittlere VWZ für die Vermahlung von nativer Weizenstärke		Ideale Füllzeit für die Vermahlung von nativer Weizenstärke	
	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F
Konstante	16,69	0,279	17,31	0,0001	27,24	0,0001
M^{-1}	1807,56	0,0001	1599,22	0,0001	1472,31	0,0001
KFG	-0,39	0,146	-0,278	0,0001	-0,55	0,0001
Statistik						
Variablenanzahl	2		2		2	
r^2	0,95		0,99		0,99	
F-Wert	192,8		1503,2		1887,2	
Prob > F	0,0001		0,0001		0,0001	

Die Regressionsgleichungen für die mittlere Verweilzeit bei Durchführung der Versuche lagen auf einem höheren Niveau als die entsprechende Darstellung für die ideale Füllzeit (Abb. 3.4). Dennoch zeigen die Regressionsgleichungen sowie deren graphische Darstellung, daß die gleiche Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit und der idealen Füllzeit von Massestrom und Kugelfüllgrad gilt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß für die Maisstärkevermahlung der Versuchsplan deutlich eingeschränkt wurde, waren die Flächen der Regressionsgleichungen aus der Mais- und Weizenstärkevermahlung im gewählten Wertebereich annähernd identisch. Der

ermittelte Zusammenhang wurde damit bestätigt, so daß auf weitere Verweilzeitmessungen verzichtet werden konnte.

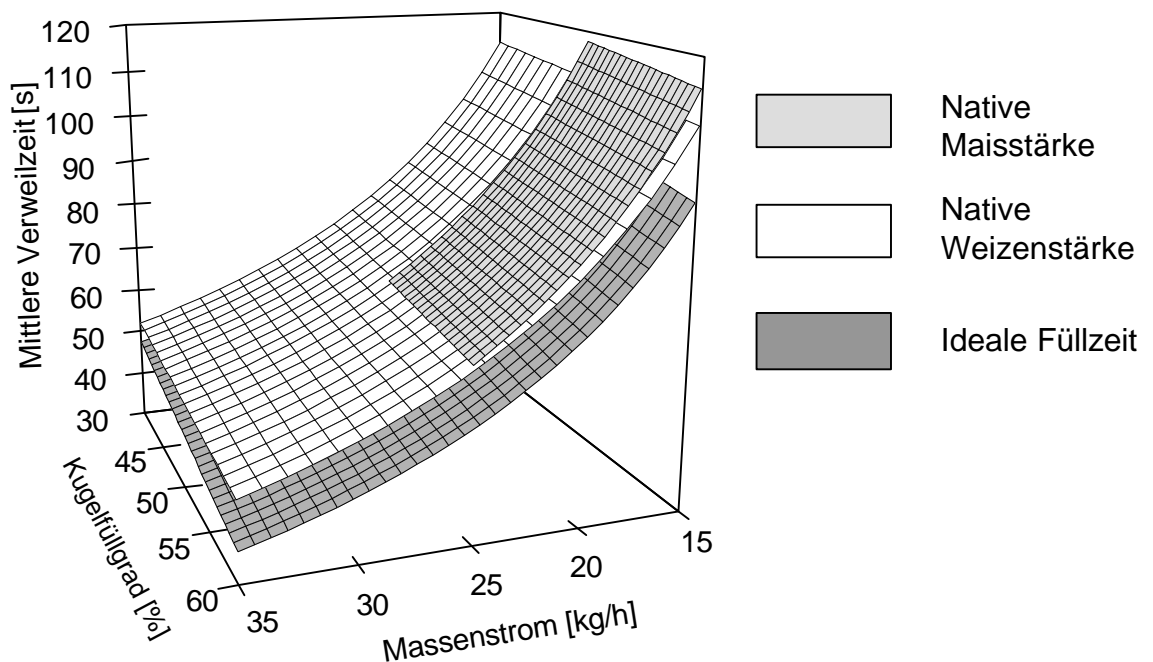


Abb. 3.4: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der mittleren Verweilzeit und der idealen Füllzeit vom Massestrom und Kugelfüllgrad, in der CoBall-Mühle.

Die Ursache für die deutlich höhere mittlere Verweilzeit im Vergleich zur idealen Füllzeit liegt wahrscheinlich in einer Rückvermischung des Produktes durch die Kugelrückführkanäle der Mühle (vgl. Abb. 2.1). Ein Teil der bereits vermahlenden Suspension vermischte sich am Suspensionseintritt mit der neu zugeführten Suspension, wurde somit im Kreis geführt und verlängerte die mittlere Verweilzeit. Die Darstellung der Verweilzeitkurven (Abb. 3.3) zeigt, daß die Rückvermischung in dem gewählten Bereich unabhängig vom Massestrom war. Bei einer Beeinflussung hätten sich unterschiedliche Kurvenformen ergeben.

3.1.2.2.2 Spezifische mechanische Energieeinleitung (SME)

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der SME von den Prozeßparametern wurde zunächst Weizenstärke nach dem in Kapitel 3.1.2.1 beschriebenen Versuchsplan modifiziert. Die aus den gemessenen Leistungsaufnahmen nach Gleichung 2.2 errechnete spezifische mechanische Energieeinleitung ist nebst den gewählten Prozeßparametern in Tabelle A1 im Anhang dargestellt. Durch die Versuchsplanung ergab sich ein Wertebereich für die SME zwischen 0 und 572,4 Wh/kg. Der Mittelwert der im Versuchsplan bestimmten SME betrug 120 Wh/kg. Es wurden in diesem

Versuchsplan demnach überwiegend Versuche mit einer niedrigen SME durchgeführt.

Tab. 3.5: Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit der SME von den Prozeßparametern bei der Naßvermahlung von nativer Weizen- und Maisstärke, mit der CoBall-Mühle.

Prozeßparameter	Systemparameter: SME			
	SME VP 3: Weizenstärke		SME VP 4: Maisstärke	
	[Wh/kg]		[Wh/kg]	
	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F
Konstante	-521,63	0,0001	-683,99	0,0001
N	0,16	0,0023	/	/
M ²	0,65	0,0001	2,82	0,0001
KFG-TS	1,07	0,0001	2,18	0,0001
KFG-M	-0,37	0,0001	-0,89	0,0004
TS-M	-1,45	0,0001	-5,87	0,0001
TS-N	/	/	0,018	0,0001
Statistik				
Variablenanzahl	5		5	
r ²	0,92		0,95	
F-Wert	56,7		71,5	
Prob > F	0,0001		0,0001	

In Tabelle 3.5 ist u.a. die Regressionsgleichung dargestellt, welche die Abhängigkeit der SME von den Prozeßparametern für die Weizenstärkevermahlung beschreibt. Zur Vereinfachung der Darstellungsweise wurde die Rotordrehzahl mit N, der Massestrom mit M, der Trockensubstanzgehalt mit TS und der Kugelfüllgrad mit KFG abgekürzt. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgleichung ($r^2 = 0,92$) deutet darauf hin, daß der nach dem systemanalytischen Modell beschriebene Zusammenhang zwischen den Prozeßparametern und der SME mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden konnte. Dies wurde auch durch die hohe Signifikanz (Prob > F = 0,0001) bestätigt. Lediglich die Rotordrehzahl N übte einen signifikanten linearen Einfluß auf die SME aus. Dieser war jedoch sehr gering (Korrelationskoeffizient $r = 0,3$). Die Variable Massestrom (M) hatte einen quadratischen Einfluß auf die SME. Sie besaß auch den größten Einfluß auf diese Größe, was durch einen Korrelationskoeffizienten von - 0,613 angezeigt wurde. Alle

Vermahlungsbedingungen, bis auf die Rotordrehzahl, gingen in Form von Wechselwirkungen untereinander in die Gleichung ein.

Da eine gleichzeitige graphische Darstellung von vier Prozeßgrößen auf die SME nicht möglich ist, wurden zur Verdeutlichung des Zusammenhangs die SME sowie die Rotordrehzahl auf vier bzw. drei Niveaus konstant gehalten. Der Einfluß von Kugelfüllgrad, Trockensubstanzgehalt und Massestrom war daraufhin in Form von Isoflächen darstellbar (Abb. 3.5). Eine steigende SME wurde durch Zunahme der Farbintensität deutlich. Es ist zu erkennen, daß die SME beim kleinsten gewählten Massestrom, beim größten Trockensubstanzgehalt und beim höchsten Kugelfüllgrad am größten war. Dabei wurde eine SME von 400 Wh/kg nur bei der maximal möglichen Rotordrehzahl von 2600 min⁻¹ erreicht. Für eine Rotordrehzahl von 2200 min⁻¹ konnte lediglich im Bereich eines sehr hohen Kugelfüllgrads, eines hohen Trockensubstanzgehalts und eines niedrigen Massestroms eine SME von 300 Wh/kg erreicht werden. Je höher die Rotordrehzahl war, desto größer war der zur Verfügung stehende Bereich, um eine SME von 300 Wh/kg zu erreichen. Für eine effektive Vermahlung mit einer hohen SME mußten demnach eine hohe Rotordrehzahl, ein hoher Kugelfüllgrad, eine hohe Konzentration an Trockenmasse in der Suspension und ein niedriger Massestrom gewählt werden.

Zur Bestätigung der oben ermittelten Zusammenhänge wurde auch native Maisstärke unter Zuordnung der nach Tabelle 3.2 vorgegebenen Wertzuweisungen mechanisch modifiziert. Die aus den Leistungsaufnahmen ermittelten SME sind in Tabelle A2 im Anhang dargestellt. Der Wertebereich lag bei der Maisstärkevermahlung zwischen 33,7 und 752,4 Wh/kg. Die mittlere SME betrug hier 213 Wh/kg und war damit deutlich höher als bei der Weizenstärkevermahlung. Es wurde demnach bei der Maisstärkevermahlung scheinbar eine höhere Energieeinleitung erzielt als bei der Weizenstärkevermahlung. Die Ursache dafür lag jedoch nicht in der insgesamt errechneten höheren SME, sondern ist im wesentlichen auf die Einschränkung des Versuchsbereiches auf den Bereich zurückzuführen, in dem sich auch für die Weizenstärkevermahlung die überdurchschnittliche SME ergeben hatte. Die statistische Auswertung der Ergebnisse der Vermahlung von nativer Maisstärke bestätigte, daß die SME mit hinreichender Genauigkeit durch die gewählten Prozeßparameter beschrieben werden kann. Die ermittelte Regressionsgleichung ist in Tabelle 3.5 dargestellt. Die Gleichung beschreibt mit einem hohen Bestimmtheitsmaß ($r^2 = 0,95$) den Zusammenhang zwischen den Prozeßparametern und der SME. Sie besitzt eine hohe Signifikanz (Prob > F = 0,0001).

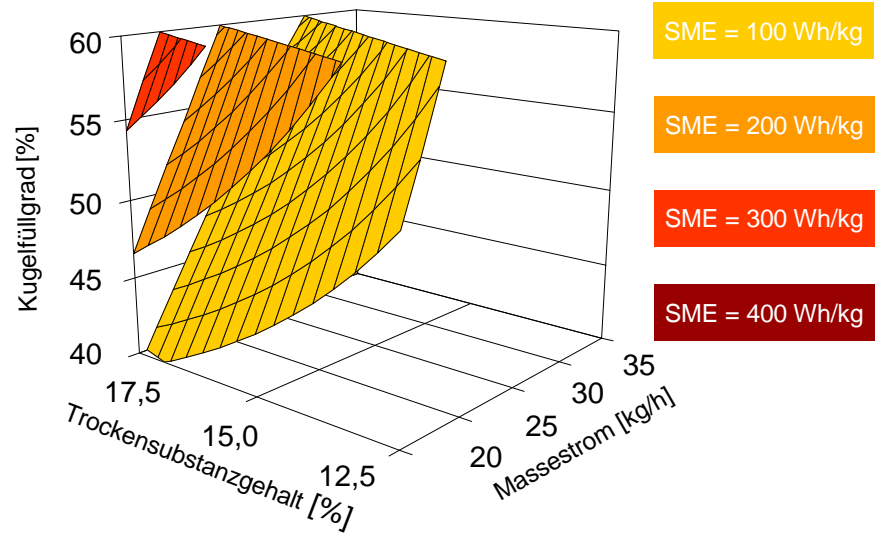
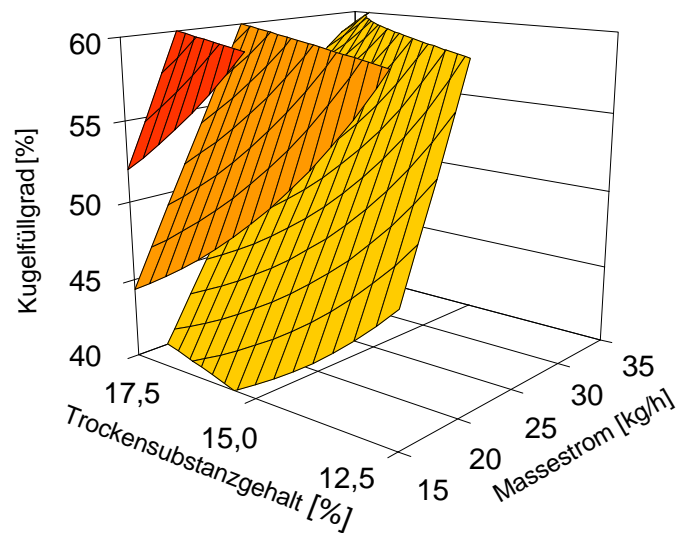
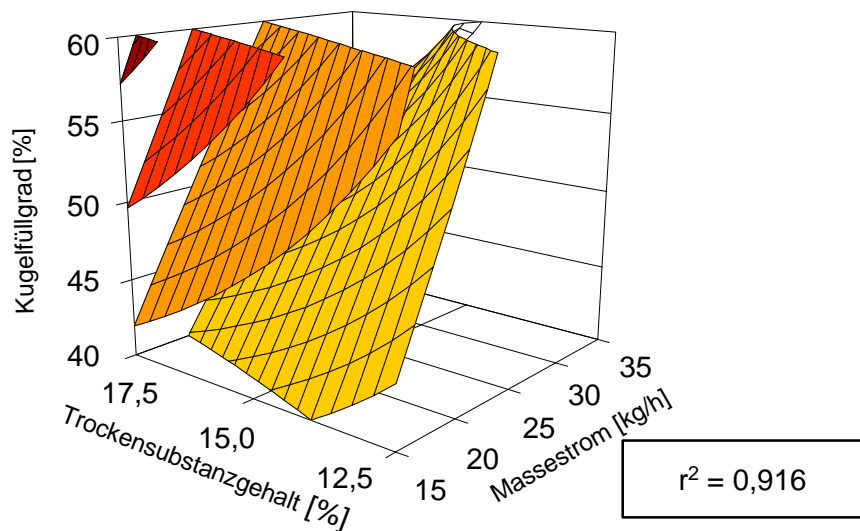
N = 2200 min⁻¹**N = 2400 min⁻¹****N = 2600 min⁻¹**

Abb. 3.5: Einfluß der Prozeßparameter Kugelfüllgrad, Trockensubstanzgehalt und Massestrom auf die SME in Abhängigkeit von der Rotordrehzahl N bei der Vermahlung von nativer Weizenstärke, in der CoBall-Mühle.

Ein Vergleich mit der für den Versuchsplan 3 bestimmten Regressionsgleichung (Weizenstärkevermahlung) zeigt, daß beinahe die gleichen Variablen zur Beschreibung der SME in Abhängigkeit von den Prozeßparametern bestimmt wurden. Lediglich die Rotordrehzahl ging hier nicht mehr linear sondern als Wechselwirkung mit dem Trockensubstanzgehalt ein. Sie stellte jedoch in beiden Gleichungen die Variable mit dem kleinsten Faktor dar. In Abbildung 3.6 sind die Regressionsgleichungen für Weizen- und Maisstärke bei konstanter Rotordrehzahl von 2600 min^{-1} und 60% Kugelfüllgrad graphisch dargestellt. Damit war es möglich, die SME in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt der Suspension und dem Massestrom zu beschreiben. Auch aus Abbildung 3.6 geht hervor, daß das SME-Niveau bei der Maisstärkevermahlung zum Teil deutlich über dem der Weizenstärkevermahlung lag. Sie zeigt außerdem, daß die SME insbesondere bei der Maisstärkevermahlung bei dem niedrigeren Massestrom (15 kg/h) mit steigendem Trockensubstanzgehalt deutlich stärker zunimmt, als bei dem höheren Massestrom (25 kg/h).

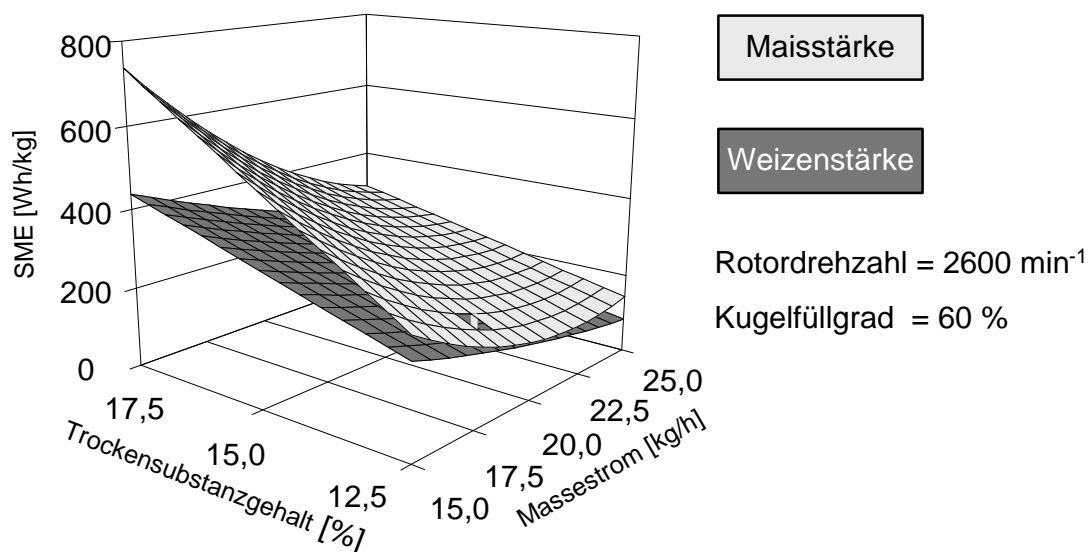


Abb. 3.6: Darstellung der SME für Weizen- und Maisstärkevermahlung in Abhängigkeit von Trockensubstanzgehalt der Suspension und Massestrom bei einer Rotordrehzahl von 2600 min^{-1} und einem Kugelfüllgrad von 60%.

3.1.2.2.3 Spezifische thermische Energieumwandlung (STU)

Zur Bestimmung der thermischen Belastung der Stärken während der Versuche wurde zunächst untersucht, ob die Temperatur im Mahlraum höher war als die

gemessene Temperatur am Produktausgang und damit evtl. als Nebeneffekt eine thermische Verkleisterung auftrat. Dazu wurden bei Durchführung einer Vermahlung Thermomeßstreifen (Thermax, Stripes S) auf Rotor und Stator geklebt, um die maximale Temperaturbelastung zu messen und mit der Produktausgangstemperatur zu vergleichen. Dabei wurden die Temperaturmeßstreifen erwartungsgemäß zerstört. Daraufhin wurden die Meßstreifen im Kühlraum von außen in verschiedenen Positionen auf dem Stator befestigt. Die hier gemessenen Temperaturen waren deutlich niedriger als die Produktausgangstemperatur. Hierbei mußte jedoch berücksichtigt werden, daß sich in der Statorwand aufgrund des Temperaturunterschiedes zwischen Produkt und Kühlwasser ein Gradient ausbildete, so daß die Temperatur an der Statoraußenseite immer unter der Temperatur an der Statorinnenseite im Mahlraum liegen mußte.

Da die Ergebnisse unter Verwendung von Thermomeßstreifen keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der Temperatur im Mahlraum ergaben, wurde ein Thermoelement (Thermocoase, Typ TKI 20/10) in den Mahlraum kurz vor dem Produktaustritt installiert, um eine achsennahe Messung der Temperatur noch im Mahlraum zu gewährleisten. Es zeigte sich, daß die Temperatur im Mahlraum nur unwesentlich höher als die Temperatur am Produktauslauf war. Eine Produkt-erwärmung, die deutlich über die am Produktausgang gemessenen Temperatur hinausgeht, war demnach unwahrscheinlich und eine Überlagerung der Effekte durch eine thermische Verkleisterung der Stärke war somit nicht anzunehmen.

Zur Bestimmung der thermischen Belastung der Stärke wurde analog zur Messung der Leistungsaufnahme bei Durchführung der Versuche zur Weizen- und Maisstärkevermahlung die Temperatur an Produkteingang und -ausgang gemessen. Aus der Differenz wurde nach Gl. 2.3 die spezifische thermische Energieumwandlung (STU) berechnet. Für die Weizenstärkevermahlung betrug die mittlere STU 2 Wh/kg, bei der Maisstärkevermahlung 2,8 Wh/kg. Dieser höhere Mittelwert resultierte, wie in Kap. 3.1.2.2.2 bereits erläutert, u. a. aus der Einschränkung des Wertebereiches für den Faktorenversuchsplan. Die STU blieb bei der Maisstärkevermahlung unter gleichen Versuchsbedingungen zur Weizenstärkevermahlung unter dieser. Die Ursache dafür lag in der witterungsbedingt ca. 5°C niedrigeren Kühlwassertemperatur, so daß bei der Weizenstärkevermahlung mehr thermische Energie mit dem Kühlwasser abgeführt wurde.

Die berechneten Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit der STU von den Prozeßparametern und die Korrelationskoeffizienten r für den Zusammenhang mit der SME sind in Tabelle 3.6 dargestellt. Eine Betrachtung der Korrelationskoeffizienten zeigt, daß die STU in einem großen Maß mit der SME korrelierte. Dies galt insbesondere für die Weizenstärkevermahlung ($r = 0,95$). Auch

für die Maisstärkevermahlung wurde noch eine Korrelation mit $r = 0,87$ errechnet. Es wurde jedoch lediglich für die Weizenstärkevermahlung eine Regressionsgleichung mit einem befriedigendem Bestimmtheitsmaß ($r^2 = 0,93$) erhalten. Dabei wurden in etwa die gleichen Prozeßparameter verwendet wie bei der Beschreibung der SME in Abhängigkeit von den Prozeßparametern in Form einer Regressionsgleichung (Tab. 3.5). Die STU bei der Maisstärkevermahlung konnte allerdings nur unter Verwendung völlig anderer Prozeßgrößen (vgl. Tab. 3.6) durch eine Regressionsgleichung mit einem r^2 von 0,8 beschrieben werden. Die Ursache hierfür war wahrscheinlich ein technisch bedingtes Schwanken des Kühlwasserstroms bei der Maisstärkevermahlung und damit eine unterschiedlich starke Ableitung der im Produkt erzeugten thermischen Energie mit dem Kühlwasser.

Tab. 3.6: Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit der STU von den Prozeßparametern bei der Naßvermahlung von nativer Weizen- und Maisstärke, mit der CoBall-Mühle.

Prozeßparameter	Systemparameter			
	STU VP 3: Weizenstärke		STU VP 4: Maisstärke	
	[Wh/kg]		[Wh/kg]	
	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F
Konstante	-9,577	0,0001	-18,6270	0,0001
M^2	0,009	0,0001	/	/
TS^2	-0,033	0,0004	/	/
KFG-TS	0,020	0,0002	/	/
KFG-M	-0,006	0,0004	/	/
KFG-N	/	/	0,0001	0,0001
TS-M	-0,015	0,0054	/	/
TS-N	0,0003	0,0001	0,0003	0,0001
M-N	/	/	-0,0001	0,0087
Statistik				
Variablenanzahl	6		3	
r^2	0,93		0,80	
F-Wert	45,9		55,4	
Prob > F	0,0001		0,0001	
Korrelationskoeffizient r mit der SME	0,95		0,87	

3.1.3 Einfluß der Systemgrößen auf die Strukturgrößen

Für die weitere Verifizierung des angenommenen systemanalytischen Modells wurde der Einfluß der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Systemgrößen auf die Strukturgrößen Kristallinität, Korngrößen- und Molekulargewichtsverteilung sowie mittleres Molekulargewicht untersucht.

3.1.3.1 Kristallinität

Die mechanische Beanspruchung der Stärkekörner bewirkte sowohl bei der Weizen- als auch bei der Maisstärke insbesondere eine Auflösung der Kristallinität der Stärkekörner. Dies äußerte sich in einem mit steigender Energieeinleitung zunehmenden Anteil an Stärkekörnern, die das im polarisierten Licht bekannte Polarisationskreuz nicht mehr zeigten. Es wurden demnach zunehmend die geordneten kristallinen Bereiche in ungeordnete amorphe Bereiche umgewandelt, welche aufgrund ihrer Struktur Wassermolekülen besser zugänglich sind [92]. Eine Möglichkeit zur quantitativen Bewertung dieser übermolekularen Strukturauflösung besteht in der Differential Scanning Calorimetry (DSC). Es war zu erwarten, daß die Verkleisterungstemperatur und die Verkleisterungsenthalpie sinken würden [93]. DSC-Messungen in dem für diese Aufgabenstellung erforderlichen Umfang konnten nicht durchgeführt werden. Es konnte jedoch bestätigt werden, daß die Verkleisterungsenthalpie einer nativen Maisstärke durch die Naßvermahlung in der CoBall-Mühle bei einer hohen mechanischen Beanspruchung durch die Rührwerkskugelmühle auf annähernd 0 J/g verringert wurde (Abb. A1 im Anhang).

Eine Möglichkeit zur qualitativen Auswertung der Auflösung der übermolekularen Struktur bestand in der Auswertung von lichtmikroskopischen Aufnahmen der modifizierten Stärken im polarisierten Licht (vgl. Kapitel 2.4.11). Die Einteilung der Beanspruchung erfolgte unter Zuordnung der Begriffe wenig, mittel und stark beansprucht. In Abbildung A2 im Anhang sind Beispiele für die Zuordnung anhand von vermahlener Weizenstärke dargestellt. Die Ergebnisse der Zuordnung zur SME sind in Tabelle A3 im Anhang zusammengefaßt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Beanspruchung mit steigender SME zunimmt. Die stark beanspruchten Stärken bildeten Gele, in denen die Stärkekörner überwiegend in stark gequollener Form (Ghosts) in einer Gelmatrix eingelagert waren. Zur Verdeutlichung dieses Ergebnisses wurden in Tabelle 3.7 die Stärken entsprechend ihrer Beanspruchung definierten SME-Bereichen zugeteilt. Bei einer SME von >190 Wh/kg wurden alle vermahlene Maisstärken als stark beansprucht charakterisiert. Dasselbe galt für die vermahlene Weizenstärke bei einer SME von >228 Wh/kg.

Tab. 3.7: Zuordnung der durch den Verlust des Polarisationskreuzes charakterisierten Beanspruchung von Mais- und Weizenstärke durch die Vermahlung in einer Rührwerkskugelmühle zu dem Systemparameter SME.

Beanspruchung	SME-Bereich Maisstärke [Wh/kg]	SME-Bereich Weizenstärke [Wh/kg]
wenig (W)	< 50	< 49
mittel (M)	50 < SME < 115	49 < SME < 110
mittel und stark (M+S)	115 < SME < 190	110 < SME < 228
stark (S)	SME > 190	SME > 228

3.1.3.2 Korngrößenverteilung

Zur Bestimmung des Einflusses der Vermahlung auf die Korngrößenverteilung wurde zunächst die Größe der sprühgetrockneten Stärkekörner anhand von REM-Aufnahmen abgeschätzt.

Die REM-Aufnahmen der nach VP 3 vermahlenden Weizenstärke zeigten mit zunehmender SME, STU und Verweilzeit einen steigenden Anteil an kleinen Stärkekornfragmenten. Eine repräsentative Auswahl vermahlener Weizenstärken im Vergleich zur nativen Weizenstärke ist im Anhang in den Abbildungen A3 - A8 dargestellt. Die Stärkekörner waren mit zunehmender Beanspruchung deformiert und gefaltet. Unter starker Vergrößerung (Abb. A9 und A10 im Anhang) ist die Desintegration der nativen Weizenstärke durch den Vermahlungsprozeß besonders deutlich zu erkennen. Die ursprüngliche Stärkekornstruktur wurde durch die Vermahlung nahezu völlig aufgelöst. Die bei der Vermahlung gequollenen Stärkekörner kollabierten durch den im Sprühtrocknungsprozeß erfolgenden Wasserentzug. Auf der Oberfläche kollabierter Stärkekörner lagerten sich kleine Stärkekornfragmente an. Diese Agglomeration machte es unmöglich, die Korngrößenverteilung mit konventionellen Methoden, wie z. B. der Laserbeugung, zu bestimmen. Daher wurden REM-Aufnahmen durch Vermessen der Körner ausgewertet, und so Korngrößenverteilungen bestimmt.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der nach VP 4 vermahlenden Maisstärke zeigten nicht die bei der Weizenstärkevermahlung ermittelte eindeutige Tendenz (Abb. A11 bis A14 im Anhang). Zwar wurde die native Maisstärke deutlich modifiziert, jedoch blieb das äußere Erscheinungsbild der Stärkekörner über den

gesamten gewählten Bereich für die Systemgrößen nahezu gleich. Trotz Erreichen einer höheren SME als bei der Weizenstärkevermahlung war der Anteil an kleinen Partikeln deutlich geringer. Darüber hinaus befanden sich in dem Gemisch neben den kollabierten Maisstärkekörnern mit angelagerten kleinen Partikeln (Abb. A15 und A16 im Anhang) auch Agglomerate aus offensichtlich wenig geschädigten Maisstärkekörnern (Abb. A17 im Anhang). Der grundsätzliche Unterschied in den Ergebnissen für die Weizen- und die Maisstärke konnte nicht allein auf die verschiedenen Stärkearten zurückgeführt werden. Die Ursache hierfür lag vielmehr im Umbau des zur Trocknung verwendeten Sprühtrockners. Während die Weizenstärke mit dem originalen Büchi-Sprühtrockner getrocknet worden war und als Produkt nur die Zyklonfraktion verwendet wurde, wurde die Maisstärke mit dem umgebauten Sprühtrockner (s. Kap. 2.2.2.7) getrocknet. Die dabei im Sprühbehälter und im Zyklon anfallenden Fraktionen wurden gemischt.

Zum Beweis wurde in einem weiteren Vermahlungsversuch eine Weizenstärke analog Versuch 325 vermahlen und mit dem modifizierten Sprühtrockner getrocknet. Die Fraktionen wurden nicht vermischt, sondern einzeln mit dem REM untersucht (Abb. A18 und A19 im Anhang). Es ist deutlich zu erkennen, daß die Sprühbehälterfraktion lediglich einen sehr geringen Anteil an kleinen Körnern besaß, während die Zyklonfraktion eine ähnliche Partikelgrößenverteilung aufwies wie die Weizenstärke in Versuchsplan 3. Die Stärke wurde demnach im Sprühtrockner auf ihre Partikelgröße hin fraktioniert. Während der überwiegende Anteil der größeren Stärkekörner bereits im Sprühbehälter abgeschieden wurde, wurde die Kleinpartikelfraktion erst im Zyklon vom Luftstrom getrennt.

Zur Überprüfung des Einflusses der Sprühtrocknung auf die Eigenschaften einer nativen Weizenstärke wurde diese aufgeschlämmt und unter denselben Bedingungen sprühgetrocknet wie die vermahlenen Stärken. Die REM-Aufnahmen einer nativen Weizenstärke und der sprühgetrockneten nativen Weizenstärke befinden sich im Anhang in den Abbildungen A3 und A20. Es zeigte sich, daß der Sprühtrocknungsprozeß lediglich einen geringen Einfluß auf das äußere Erscheinungsbild der Stärke hatte. Es waren jedoch bei der sprühgetrockneten Weizenstärke im Vergleich zur normalen nativen Weizenstärke deutlich zusätzliche kleine Partikel auf der Oberfläche der Stärkekörner zu erkennen. Die einzige Erklärung für das Auftreten dieser Partikel ist ein teilweises Lösen der nativen Stärke in dem Wasser der Suspension (KWL = 1%). Beim Sprühtrocknungsprozeß lagerte sich dieses gelöste Material in Form von kleinen Partikeln auf der Stärkekornoberfläche ab. Es wurde daher darauf verzichtet, eine weitere quantitative Auswertung der REM-Aufnahmen bezüglich der Partikelgrößenverteilung vorzunehmen, da nicht unterschieden werden konnte, welche Partikel die Fragmente und welche lediglich lösliches Material waren.

3.1.3.3 Molekulargewichtsverteilung und mittleres Molekulargewicht

In einem weiteren Schritt sollte der Einfluß der Vermahlung auf das mittlere Molekulargewicht M_w der vermahlenden Weizen- und Maisstärke ermittelt werden. Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung sind im Anhang in Tabelle A1 und A2 dargestellt.

Bei der Bestimmung des mittleren Molekulargewichts traten unerwartete Probleme auf. Dabei lag die Schwierigkeit hauptsächlich in der begrenzten Löslichkeit der nativen und vermahlenden Stärken in 90% DMSO für die nachfolgende chromatographische Auftrennung. Obwohl DMSO in dieser Konzentration das am häufigsten verwendete Lösungsmittel für Stärken ist [94,95] konnten sowohl die naßvermahlene als auch die sprühgetrocknete Stärke offensichtlich nicht vollständig gelöst werden. Die Problematik des Lösens in DMSO an sich ist in der Literatur bekannt [37,94,95]. FRENCH [96] beschrieb, daß DMSO als Wasserstoffbrückenakzeptor assoziative Wasserstoffbrückenbindungen in den Stärkekörnern auflöst. Er schloß aus den Ergebnissen, daß Amylose und DMSO Komplexe bilden, die die Kornoberfläche bedecken können und somit das Eindringen von DMSO ins Stärkekorninnere und ein vollständiges Lösen verhindert wird. Durch starkes Rühren konnte dieses Problem behoben werden, was durch JACKSON [94,95] bestätigt wurde. LEACH [97] hatte jedoch einen Molekülabbau bei Rühren über mehrere Tage in DMSO selbst bei Raumtemperatur festgestellt. Aus diesem Grund war das Lösen der Stärken im genannten Medium problematisch. Einerseits mußte darauf geachtet werden, daß kein Molekülabbau stattfand, andererseits war eine Aggregation von Stärkemolekülen nicht zu verhindern. KLINGLER [18], PFANNEMÜLLER [98] und ROGER [53] haben das Auftreten von Aggregaten für Amylose beschrieben. Eine Aggregation der Amylopektinmoleküle wurde bisher nicht beschrieben.

Für die Analytik mit der SEC-MALLS wurden die Maisstärken 48h bei 95°C in 90%igem DMSO gelöst. Die Chromatogramme wurden bei einer Flußrate von ca. 0,33 ml/min aufgenommen. In Abbildung 3.7 sind typische SEC-Chromatogramme von nativer Maisstärke sowie schwach und stark modifizierter Maisstärke dargestellt. Sämtliche Chromatogramme zeigen drei Peaks, die in ihrer Reihenfolge dem Amylopektin, einer sog. Zwischenfraktion und der Amylose entsprechen. Aus der Literatur ist das Auftreten von zwei Amylopektinpeaks zwar bekannt [17], die dargestellten Chromatogramme zeigen jedoch, daß der Amylopektinanteil der vermahlenden Stärke scheinbar größer als der der nativen Stärke ist. Der erste Amylopektin-Peak wurde bei höherer Beanspruchung zugunsten von des zweiten und dritten Peaks geringfügig kleiner (vgl. Proben 402 und 425), jedoch war das gemessene mittlere Molekulargewicht der nativen Maisstärke mit $40,5 \times 10^6$ g/mol deutlich kleiner als das der vermahlenden Stärken (Mittelwert = $87,9 \times 10^6$ g/mol). Die

einzig schlüssige Erklärung hierfür war eine Aggregation von Amylopektinmolekülen in dem Lösungsmittel. Ein weiterer Hinweis auf eine Aggregation ist das bestimmte mittlere Molekulargewicht im Bereich von $66,6$ bis 100×10^6 g/mol innerhalb des gesamten Versuchsbereichs. Sämtliche Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung sind in Tabelle A2 im Anhang dargestellt. Die anhand der Flächen unter dem Signal des Ri-Detektors berechneten rückgewonnenen Probenmassen nach den SEC-Säulen lagen lediglich im Bereich zwischen 65 und 75%.

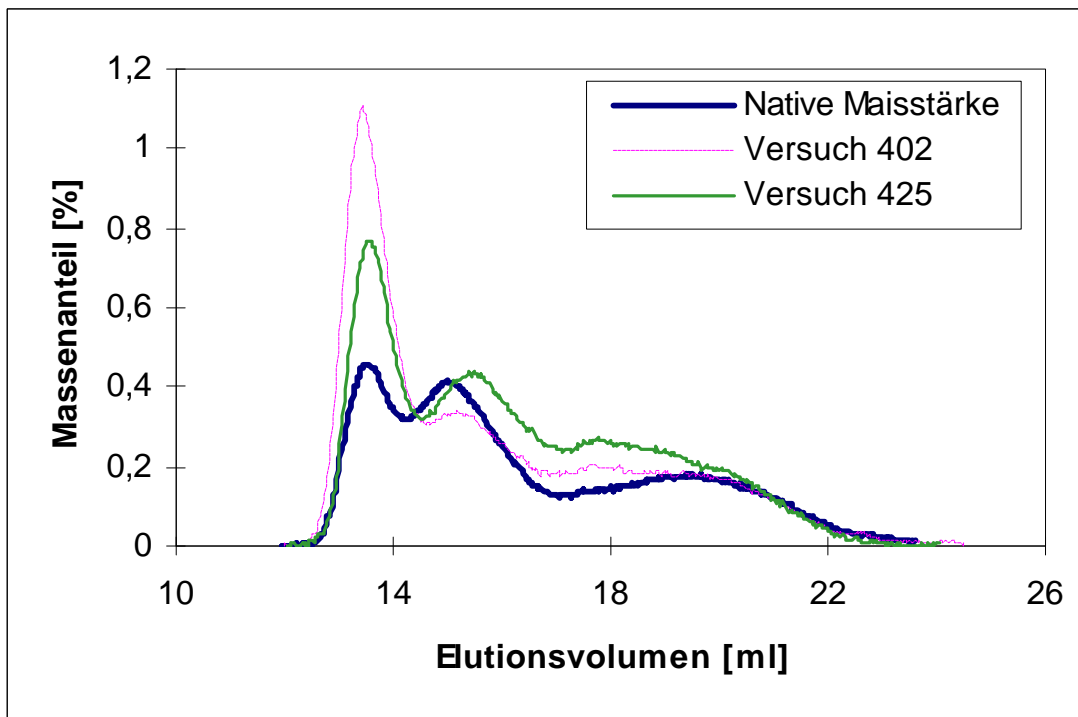


Abb. 3.7: Typische Chromatogramme von nativer und vermahlener Maisstärke.

Es lag nahe, durch Erhöhung der Lösungszeit die gebildeten Aggregate aufzulösen und darüber hinaus das Recovery zu verbessern [99].

Bereits LEACH et al. [97] haben beschrieben, daß sich Weizenstärke schlechter in DMSO löst. Er machte dafür eine homogenere Struktur der Stärkekörner im Vergleich zur Maisstärke verantwortlich. Diese Struktur setzt dem Eindringen des DMSO einen größeren Widerstand entgegen, als die heterogene Struktur der Maisstärkekörner. Darum wurde die native und die vermahlene Weizenstärke 120h bei 95°C unter ständigem Rühren in 90%igem DMSO gelöst. Die Flußrate durch die SEC-MALLS mußte aus technischen Gründen auf ca. 0,25 ml/min reduziert werden. Abbildung 3.8 zeigt typische Chromatogramme aus der Weizenstärkevermahlung. Die Ergebnisse sind in Tabelle A1 im Anhang dargestellt. Insgesamt waren die mittleren Molekulargewichte mit $43,4$ bis $63,8 \times 10^6$ g/mol (Mittelwert $53,5 \times 10^6$ g/mol) deutlich geringer als die der Maisstärke, jedoch war auch hier das mittlere Molekulargewicht der nativen Weizenstärke mit $10,6 \times 10^6$ g/mol deutlich niedriger

als das der vermahlenden Weizenstärken. Bei der nativen Weizenstärke wurde der erste Peak durch die lange Lösungszeit vollständig aufgelöst. Hierbei war allerdings auf Grund der längeren Lösungszeit ein geringfügiger Abbau nicht auszuschließen. Das Recovery konnte durch die längere Lösungszeit auf 70 bis 85% gesteigert werden.

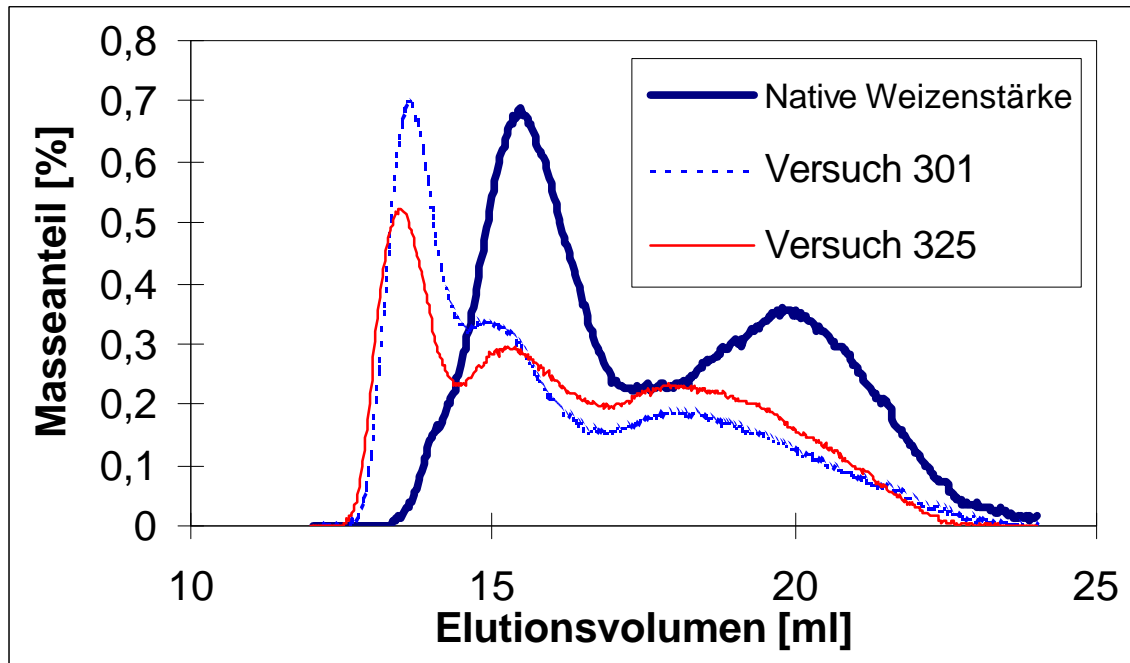


Abb. 3.8: Typische Chromatogramme von nativer und vermahlener Weizenstärke.

Die nativen und die vermahlenden Stärken zeigten demnach ein völlig unterschiedliches Lösungsverhalten im gewählten Lösungsmittel. Es ist demnach auch nicht auszuschließen, daß eine unterschiedliche Beanspruchung der Stärke in der Rührwerkskugelmühle nicht nur einen Einfluß auf die Molekülgröße, sondern auch auf die Lösungseigenschaften hatte.

Insgesamt mußte festgestellt werden, daß bei der Bestimmung der Molekulargewichtsparameter die Wahl der Lösungsbedingungen einen sehr großen Einfluß auf das Ergebnis hat. Lediglich bei Einhaltung von exakt gleichbleibenden Bedingungen sind die Ergebnisse vergleichbar. Da innerhalb der Versuchspläne die gleichen Bedingungen eingehalten wurden, konnten diese weitergehend interpretiert werden.

Statistische Auswertung.- Eine statistische Auswertung der ermittelten Molekulargewichte in Form von Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit von den Systemgrößen war nicht möglich. Es ist zwar tendenziell sowohl für die Mais- als auch für die Weizenstärke eine Abnahme des mittleren

Molekulargewichts mit steigender SME zu erkennen (Abb. 3.9), die Abhängigkeiten sind jedoch nicht signifikant. Der überwiegende Teil der Werte liegt in einem Bereich von $\pm 10\%$ um den Mittelwert. Da das mittlere Molekulargewicht extrem abhängig von der Fläche des oben beschriebenen ersten Peaks ist, welche wiederum durch die geringste Veränderung eines Lösungsparameters und durch die Vorbehandlung der Stärke beeinflusst wird, mußte dieser Fehlerbereich zugestanden werden.

Insgesamt ist dieser Fehler für die Bestimmung des Molekulargewichts bei naßvermahlenen Stärken zu groß, um exakte statistische Aussagen über die Beeinflussung des Molekulargewichts zu machen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß weder Amylose noch Amylopektin durch die Naßvermahlung signifikant abgebaut wurden.

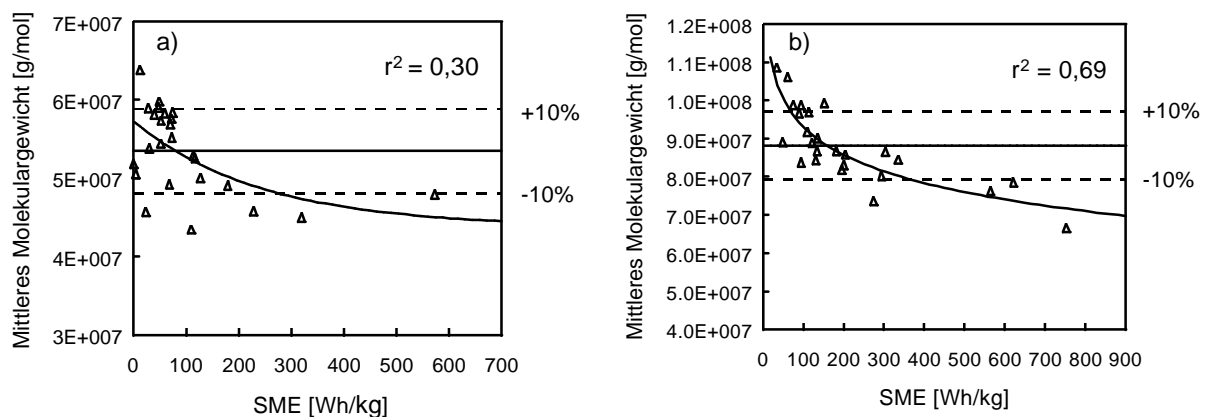


Abb. 3.9: Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts von der SME bei der a) Weizenstärkevermahlung und b) Maisstärkevermahlung, mit der CoBall-Mühle.

Weitere Versuche zur Auflösung der Aggregate.- Sämtliche Versuche, die Auflösung der beobachteten Aggregate unter Verhinderung eines Stärkeabbaus zu erreichen, führten nicht zum gewünschten Ziel. Dabei wurde versucht, die Temperatur beim Auflösen zu erhöhen (120 bzw. 146°C) und gleichzeitig die Zeit zu verkürzen (0,5 bis 2,5h). Dazu wurden die Proben in 2ml Probengläschen gefüllt und in einem Heizblock (Lab-Line Instruments Inc., Modell 2050-ICE) auf die jeweilige Temperatur erhitzt. SEC-MALLS-Chromatogramme dieser Proben zeigten einen deutlichen Abbau der Stärke unter den gewählten Bedingungen. Danach wurde versucht, die Stärken bei 146°C in destilliertem Wasser zu lösen [57]. Durch die Zugabe von DMSO zur etwas abgekühlten, aber noch heißen Stärkelösung sollte diese stabilisiert werden. Native Maisstärke wurde nach 1h soweit gelöst, daß der erste Peak bis auf eine leichte Schulter fast vollständig aufgelöst wurde. Das mittlere Molekulargewicht dieser Probe war mit ca. 20×10^6 in einem auch in der Literatur beschriebenen Bereich [58,61]. Die Rückgewinnung konnte auf 90% gesteigert werden. Für die

unter der höchsten Energieeinleitung vermahlene Maisstärke (425) konnte erst nach 1,5h eine beinahe vollständige Auflösung und ein Verschwinden des betreffenden Peaks der Molekülaggregate erreicht werden. Das mittlere Molekulargewicht war mit $16,7 \times 10^6$ (Recovery 88%) deutlich geringer als die zuvor bestimmten Molekulargewichte. Insbesondere bei den nativen Stärken ergab sich jedoch, daß durch eine längere thermische Behandlung ein Molekülabbau stattfand (Abb. A21). Bei Anwendung dieser Methode für ausgewählte Proben der Maisstärkevermahlung über den gesamten SME-Bereich zeigte sich, daß bei diesen Versuchen eine starke Veränderung, der nach der Vermahlung zu erwartenden mittleren Molekulargewichte durch einen Stärkeabbau stattgefunden hatte. Die ermittelten Molekulargewichte lagen zwischen $2,9$ und $10,4 \times 10^6$ g/mol. Die Werte schwankten allerdings völlig unabhängig von der SME in diesem Bereich. Da es jedoch keinen Hinweis für einen signifikanten Molekülabbau durch die Vermahlung gab, wurde auf weitere Versuche zur Lösung des Probenmaterials verzichtet.

Die Ergebnisse zeigen, daß die mechanische Modifizierung von Stärken in der verwendeten Rührwerkskugelmühle höchstwahrscheinlich keinen signifikanten Molekülabbau durch Spaltung von Atombindungen hervorrief. Es fand eher eine Auflösung von Wasserstoffbrückenbindungen statt, die mit einer zunehmenden Auflösung der Kornstruktur einherging. Dies äußerte sich zum einen in Form eines zunehmenden Verlusts der kristallinen Struktur, zum anderen zeigten REM-Aufnahmen (Kapitel 3.3.2) den zunehmenden Verlust der ursprünglichen Stärkekornform. Die mechanische Modifizierung der Stärke in der Rührwerkskugelmühle kann demnach als eine Art mechanische Kaltverkleisterung bezeichnet werden. Insgesamt wurde der funktionale Zusammenhang zwischen den System- und den Strukturparametern bewiesen. Es wurde jedoch keine Möglichkeit gefunden, den Strukturparametern eine quantitative Größe zuzuordnen. Aus diesem Grund wurden in einem nächsten Schritt die Systemparameter direkt mit den Zielparametern korreliert.

3.1.4 Einfluß der Systemgrößen auf die Zielgrößen

Zur Beurteilung des Einflusses der Systemgrößen auf die Zielgrößen wurden das Kaltwasserbindevermögen (KWB), die Kaltwasserlöslichkeit (KWL), die Formamid-Natriumsulfat-Löslichkeit (FNL), das Reduktionsvermögen sowie die Gelbildungs- und Gelstabilitätseigenschaften bestimmt.

3.1.4.1 Kaltwasserbindevermögen und Löslichkeit der vermahlenden Stärken

Die einzelnen Werte für die funktionellen Eigenschaften der Vermahlungsprodukte von nativer Weizen- und Maisstärke sind in den Tabellen A1 und A2 im Anhang aufgeführt. Bei der statistischen Versuchsauswertung zeigte sich, daß von den Systemgrößen lediglich die SME einen signifikanten Einfluß auf die Zielgrößen KWB und KWL sowie FNL hatte. Neben der KWL wurde auch die FNL bestimmt, da diese zeitlich unabhängig vom Lösungsvorgang und damit deutlich genauer ist. STU und Verweilzeit waren lediglich von untergeordneter Bedeutung. Die ermittelten Regressionsgleichungen für die Weizen- und Maisstärkevermahlung sind in Tab. 3.8 und 3.9 dargestellt. Die untersuchten Zielgrößen hingen logarithmisch von der SME ab.

Die graphischen Darstellungen der Regressionsgleichungen (Abb. 3.10 und Abb. 3.11) zeigen deutlich die bestehenden Abhängigkeiten. KWB, KWL und FNL stiegen mit steigender SME zunächst stark an, die Kurve flachte jedoch bei SME von >150 Wh/kg deutlich ab. Es bestätigte sich demnach die Annahme, daß die Stärkekörner durch Umwandlung der kristallinen Strukturen in amorphe Bestandteile Wassermolekülen besser zugänglich geworden sind [92]. Darüber hinaus wurde mit zunehmender SME vermehrt lösliches Material aus dem Stärkekorninneren in das umgebende Medium (Wasser) abgegeben, welches sich in Form einer Erhöhung von KWL und FNL auswirkte. Dieser Effekt ist aus der thermischen Verkleisterung von Stärken [100-102] bekannt. Zur näheren Charakterisierung der löslichen Bestandteile wurde der bei der Bestimmung des KWB bei der Zentrifugation anfallende Überstand von ausgewählten Proben gefriergetrocknet und mittels HP/SEC-MALLS auf sein Molekulargewicht untersucht. Die entsprechenden Chromatogramme sind im Anhang in Abb. A22 dargestellt. Das mittlere Molekulargewicht des kaltwasserlöslichen Teils betrug für Weizenstärke in etwa 1×10^6 g/mol und bei der Maisstärke $3,2 \times 10^6$ g/mol. Gelöst wurde demnach, wie bei der thermischen Verkleisterung, eher die Amylose, welche durch die Lockerung der Stärkekornstruktur aus dem Stärkekorninneren diffundieren konnte [53].

Dies widerspricht zwar scheinbar den Ergebnissen von CRAIG et al. [16], in deren Versuchen Weizenstärke in einer McCrone Mühle mechanisch so stark geschädigt wurde, daß 53% der Masse in lösliches Material umgewandelt wurden. Dieser Stärkeanteil bestand dort allerdings vorwiegend aus amylopektinhaltigem Material.

Die schon nach Auswertung der REM-Aufnahmen und der Untersuchung des Molekulargewichts in diesem Rahmen gezogene Schlußfolgerung, daß es sich bei der Naßvermahlung von Stärke weniger um eine Zerkleinerung als um eine

mechanische Kaltverkleisterung bei einer Temperatur < 40°C handelt, wurde damit bestätigt.

Tab. 3.8: Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit der Zielgrößen KWB, KWL, FNL und Reduktionswert vom Systemparameter SME bei der Naßvermahlung von nativer Weizenstärke, in der CoBall-Mühle.

Systemparameter	Zielgrößen: Weizenstärkevermahlung							
	KWB [g /g St TS]		KWL [%]		FNL [%]		Reduktionswert [%]	
	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F
Konstante	0,93	0,0001	-5,47	0,0001	-3,87	0,0001	-0,07	0,49
ln SME	0,30	0,0001	3,43	0,0001	3,02	0,0001	0,17	0,0001
Statistik								
Variablenanzahl	1		1		1		1	
r^2	0,85		0,87		0,83		0,71	
F-Wert	144,5		162,7		118,5		56,3	
Prob > F	0,0001		0,0001		0,0001		0,0001	

Tab. 3.9: Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit der Zielgrößen KWB, KWL und FNL vom Systemparameter SME bei der Naßvermahlung von nativer Maisstärke, in der CoBall-Mühle.

Systemparameter	Zielgrößen: Maisstärkevermahlung					
	KWB [g/g St TS]		KWL [%]		FNL [%]	
	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F
Konstante	0,11	0,66	-9,47	0,0001	-10,13	0,0001
ln SME	0,44	0,0001	3,05	0,0001	3,20	0,0001
Statistik						
Variablenanzahl	1		1		1	
r^2	0,78		0,87		0,94	
F-Wert	83,5		65,2		380,3	
Prob > F	0,0001		0,0001		0,0001	

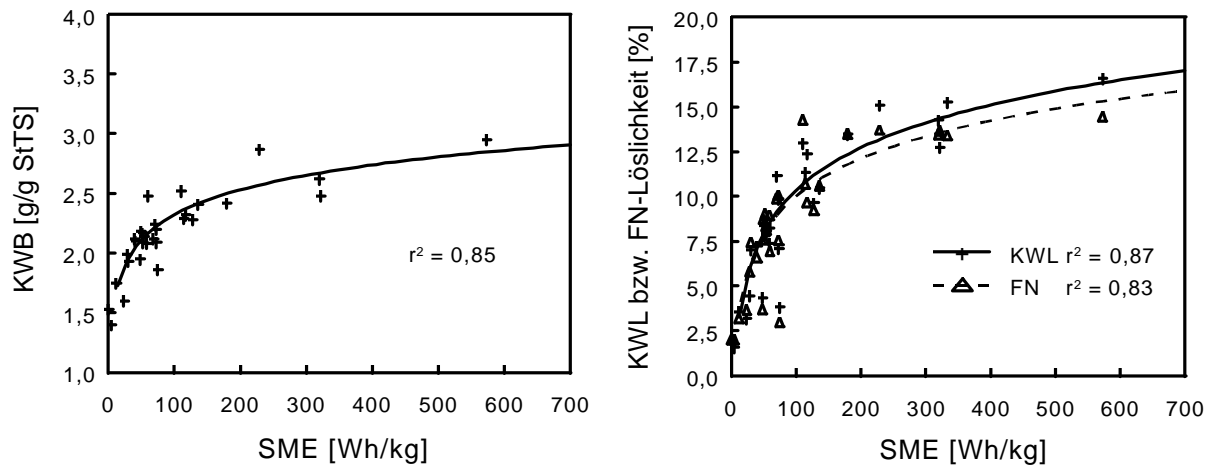


Abb. 3.10: Einfluß der SME auf das KWB, die KWL und die FNL bei der Vermahlung nativer Weizenstärke, in der CoBall-Mühle.

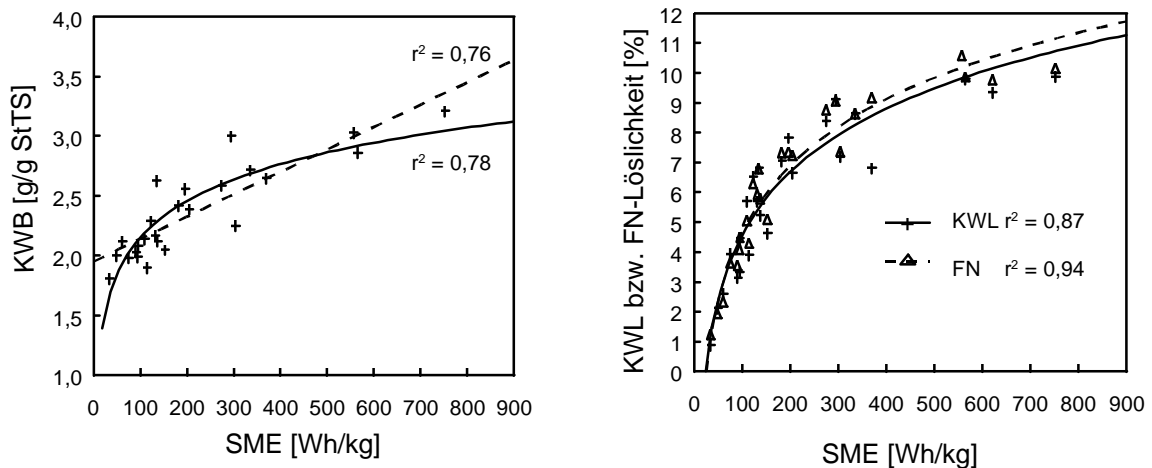


Abb. 3.11: Einfluß der SME auf das KWB, die KWL und die FNL bei der Vermahlung nativer Maisstärke, in der CoBall-Mühle.

Aufgrund der hohen Bestimmtheitsmaße ($0,82 < r^2 < 0,94$) und der hohen Signifikanz ($\text{Prob} > F = 0,0001$) der errechneten Regressionsgleichungen kann der überwiegende Teil der postulierten Zusammenhänge als bewiesen betrachtet werden. Lediglich für die Maisstärke konnte die logarithmische Abhängigkeit des KWB von der SME nur mit einer geringen Signifikanz der Konstante beschrieben werden. Die graphische Darstellung der Regressionsgleichung (Abb. 3.11) zeigt jedoch deutlich, daß der Bereich des starken Anstiegs des KWB, wie er bei der Weizenstärkevermahlung hervortrat, unter den gewählten Bedingungen bei der Maisstärkevermahlung bereits überschritten war und der Bereich einer annähernd linearen Abhängigkeit erreicht wurde. Es war in der Tat möglich, die Abhängigkeit des KWB von der SME durch eine lineare Regressionsgleichung mit einem r^2 von 0,76 zu beschreiben, für die auch die Konstante eine hohe Signifikanz von

Prob > F = 0,0001 besaß. Bereits der hohe Korrelationskoeffizient zwischen SME und KWB von 0,87 wies auf einen linearen Zusammenhang hin.

Insgesamt wurde bei der Maisstärkevermahlung ein höheres KWB erzielt als bei der Weizenstärkevermahlung. Die KWL der Maisstärke war jedoch deutlich geringer als die der Weizenstärke. Die Ursache lag insbesondere in der in Kapitel 3.3.2 bereits erläuterten Fraktionierung der Stärke im Sprühtrockner. Zum Vergleich wurden die Kaltwasserbinde- und Kaltwasserlöslichkeitseigenschaften in den einzelnen Fraktionen einer nach Versuch 325 vermahlenden Weizenstärke (REM-Aufnahmen im Anhang Abb. A18 und A19) bestimmt. Die Kaltwasserlöslichkeit der Zyklonfraktion (15,9%) entsprach in etwa der erreichten Löslichkeit für Versuch 325 vor Modifizierung des Sprühtrockners (16,6%). Sie lag jedoch deutlich über der Löslichkeit der Sprühbehälterfraktion (7,7%). Die Fraktionierung in dem Sprühtrockner bewirkte damit nicht nur die in Kap. 3.1.3.2 beschriebene Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu kleineren Partikeln, sondern auch eine Erhöhung der Löslichkeit des Produkts. Das bestätigte die oben getroffene Vermutung, daß die auf den REM-Aufnahmen erkennbaren kleinen Partikel nicht allein auf eine Zerkleinerung zurückzuführen waren, sondern diese eher aus getrockneter löslicher Stärke bestanden.

3.1.4.2 Reduktionsvermögen (\bar{R}_M)

Während die Weizen- und Maisstärke im Hinblick auf den Einfluß der Systemgröße auf die untersuchten Zielgrößen untereinander nur ein wenig unterschiedliches Verhalten gezeigt haben, wichen die Ergebnisse über die Bestimmung des Reduktionsvermögens erheblich voneinander ab. Bei der Maisstärkevermahlung blieb das Reduktionsvermögen im Vergleich zur nativen Maisstärke im wesentlichen unverändert (Abb. 3.12a). Die gestrichelten Linien markieren den Bereich von $\pm 5\%$ um den Mittelwert ($\bar{R}_M=0,055\%$). Dagegen stieg das Reduktionsvermögen bei der Weizenstärke mit steigender SME zunächst an und flachte dann ab. Insgesamt erhöhte sich das Reduktionsvermögen um den Faktor 10 bezogen auf native Weizenstärke (Abb. 3.12b). Diese Abhängigkeit konnte mit einer Regressionsgleichung mit einem r^2 von 0,71 beschrieben werden.

Das Reduktionsvermögen gilt als direkter Indikator für einen Molekülabbau. Ein Molekülabbau der Weizenstärke konnte jedoch mittels HP/SEC-MALLS nicht ermittelt werden. Es muß weiterhin angemerkt werden, daß es selbst durch Kochextrusion mit einer hohen SME nicht möglich war, eine solche Erhöhung des

Reduktionsvermögens zu erzielen¹. Erst bei Temperaturen oberhalb von 180°C war ein Abbau zu verzeichnen, der sich in einer signifikanten Erhöhung des Reduktionsvermögens widerspiegelte. Eine über die durch Extrusion hinausgehende mechanische Beanspruchung der Stärke wurde daher eher als unwahrscheinlich betrachtet. Es gab außerdem keinen Anhaltspunkt dafür, daß sich Weizen- und Maisstärke in ihrem Zerkleinerungsverhalten derart unterscheiden sollten.

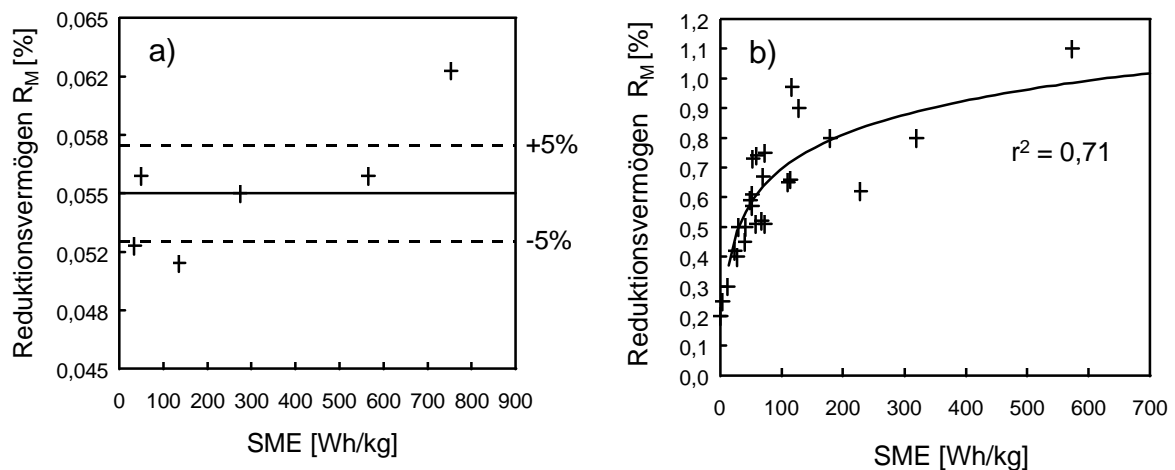


Abb. 3.12: Einfluß der SME auf das Reduktionsvermögen R_M bei der Vermahlung von a) nativer Maisstärke, b) nativer Weizenstärke, in der CoBall-Mühle.

Zur weiteren Untersuchung dieses unterschiedlichen Verhaltens wurde daher die Amylaseaktivität der nativen Stärken untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Amylaseaktivität der Maisstärke unter den gewählten Bedingungen unter die Nachweisgrenze fiel, die der Weizenstärke jedoch deutlich nachweisbar war (0,021PE). Zum Vergleich wurden die Amylaseaktivitäten von Weizenstärken anderer Hersteller untersucht. Die Aktivitäten lagen an der unteren Nachweisgrenze (0,001PE). Das erhöhte Reduktionsvermögen war somit offensichtlich auf einen enzymatischen Abbau der Stärke zurückzuführen. Dieser Abbau wurde durch die mit zunehmender SME fortschreitende Auflösung der Stärkekornstruktur begünstigt.

Das erklärt auch, wieso sich der scheinbar über das Reduktionsvermögen ermittelte Molekülabbau nicht in einer Senkung des mittleren Molekulargewichts äußerte. α -Amylase bildet aus Amylose zunächst Oligosaccharide mit 6 bis 7 Glucoseeinheiten, welche anschließend weiter bis zu Maltose abgebaut werden. Diese kleinen Moleküle konnten mit der SEC-MALLS nicht mit erfaßt werden, da ihr Molekulargewicht

¹ Brümmer, Thomas. 1999. Analyse von Molekulargewichtsparametern thermisch-mechanisch und enzymatisch-mechanisch modifizierter Stärken mittels der HP-SEC-MALLS-Technik. Projektteil: Thermisch-mechanisch modifizierte Stärken. DFG-Projekt: Az.- Me 562 / 4-- 2.

einerseits außerhalb der Erfassungsgrenze des MALLS-Detektors liegt und andererseits vom RI-Signal des DMSO (Endvolumen der SEC-Säulen) überlagert wurden. Die scheinbare Abhängigkeit des Reduktionsvermögens von der SME beruht demzufolge insbesondere auf der zunehmenden Auflösung der Stärkekornstruktur mit zunehmender SME, wodurch die Amylasen besser in das Stärkekorn eindringen und die Stärke abbauen konnten. Darüber hinaus stieg mit zunehmender SME auch die Temperatur des Stärkekleisters, so daß für die Aktivität der Enzyme zunehmend bessere Bedingungen herrschten. Der Nebeneffekt kann als ein Artefakt angesehen werden, der für die wesentlichen Schlußfolgerungen über den Einfluß der Systemgrößen auf die Zielgrößen nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht, weil sein Einfluß auf die anderen Zielgrößen aufgrund des sehr kleinen Massenanteils an der Gesamtmasse sehr klein war.

Zur weiteren Bekräftigung dieser These wurden die bei der Kaltwasserlöslichkeit entstandenen Rückstände in 0,15m NaOH aufgenommen und mittels Hochleistungs-Anionenaustausch-Flüssigkeits-Chromatographie mit pulsierender elektrochemischer Detektion (HPAE-PED-LC) auf die Mono-, Oligo- und Polysaccharide untersucht. Ausgewählte Chromatogramme sind im Anhang in den Abbildungen A23 und A24 dargestellt.

Ein Vergleich der Zusammensetzung der kaltwasserlöslichen Anteile von nativer bzw. naßvermahlener Weizenstärke (Abb. A23) zeigt, daß bei beiden Proben der überwiegende Masseanteil aus Glucose und Maltose bestand. Weitere Oligo- und Polysaccharide DP3 bis 18 spielten lediglich eine untergeordnete Rolle. Es war zwar keine quantitative Auswertung der Chromatogramme möglich, es wurde jedoch deutlich, daß das Verhältnis Glucose zu Maltose nach der Vermahlung sank, d.h. es wurde vermehrt Maltose gebildet. Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen zusätzlichen amylytischen Abbau der Weizenstärke.

Vermahlene native Maisstärke zeigte demgegenüber ein völlig anderes Verhalten. Die native Ausgangsstärke enthielt nur unwesentliche Anteile an Oligosacchariden >DP4 (Abb. A24 im Anhang). Nach der Vermahlung enthielt der kaltwasserlösliche Anteil vermehrt Oligomere DP 5 bis 17. Diese wurden vermutlich bei der Vermahlung aus dem Stärkekorn herausgelöst und aufgrund der nicht vorhandenen Amylaseaktivität nicht weiter enzymatisch abgebaut. Dies weist allerdings auf eine gewisse Molekülfraktionierung hin, denn dies sind genau die Kettenlängen von äußeren Amylopektin-Seitenketten.

3.1.4.3 Gelbildungsvermögen und Gelstabilität

Bezüglich der Gelbildung und -stabilität zeigten die Weizen- und die Maisstärke ein völlig unterschiedliches Verhalten. Die Ergebnisse (Anhang Tab. A4 und A5) werden daher getrennt voneinander diskutiert.

Weizenstärkegele.- Die Weizenstärkegele mit 25% TS konnten aufgrund ihres Gefrier-Tau-Verhaltens in vier Kategorien eingeteilt werden (Abb. 3.13). Diesen Kategorien konnten sowohl bestimmte Bereiche einer spezifisch mechanischen Energieeinleitung als auch des Kaltwasserbindevermögens (KWB) zugeordnet werden (Tab. 3.10). Aus den Überständen vor und nach der Gefrier-Tau-Beanspruchung wurde zur Veranschaulichung analog dem Kaltwasserbindevermögen KWB nach Richter [73] ein Wasserbindevermögen KWB* nach Gleichung 2.4 errechnet.

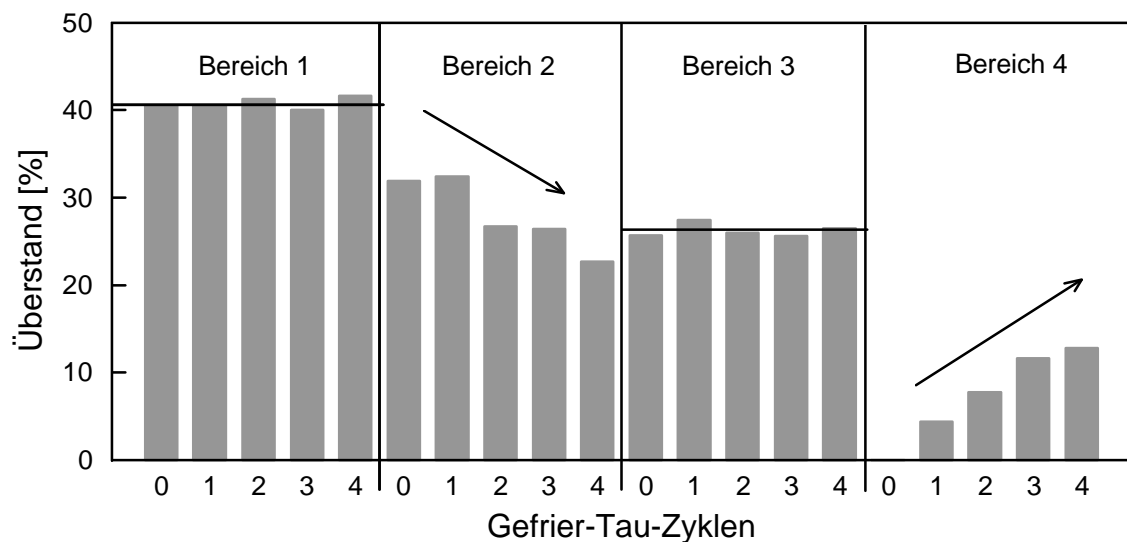


Abb. 3.13: Prozentualer Überstand von ausgewählten Weizenstärkegelen nach 0 bis 4 Gefrier-Tau-Zyklen.

Tab. 3.10: Zuordnung der SME zum Gefrier-Tau-Verhalten von Weizenstärkegelen.

Bereich	SME [Wh/kg]	Trend Überstand	KWB*.0 [g/g St TS]	KWB [g/g St TS]
1	$0 \leq \text{SME} \leq 23,4$	—	1,38 - 1,58	1,40 - 1,75
2	$28,0 \leq \text{SME} \leq 59,2$	↓	1,64 - 1,72	1,86 - 2,18
3	$67,5 \leq \text{SME} \leq 74,3$	—	1,76 - 1,97	2,09 - 2,48
4	$\text{SME} \geq 109,9$	↑	2,27 - 3,00	2,24 - 3,16

Im Bereich 1 mit einer geringen mechanischen Beanspruchung ($SME \leq 23,4$) war die Weizenstärke so gering geschädigt worden, daß sie nur unwesentlich mehr Wasser band als die native Weizenstärke. Die Bindung des Wassers beschränkt sich demnach lediglich auf eine begrenzte Quellung der Stärkekörner. Die Gele zeigten bei der Zentrifugation sowohl ohne Gefrier-Tau-Beanspruchung als auch nach bis zu vier Gefrier-Tau-Zyklen deutliche Synärese. Dabei wurde kein Einfluß der Gefrier-Tau-Beanspruchung auf das Ausmaß der Wasserabgabe beobachtet.

Im Bereich 2 nahm die Menge des Überstands mit der Anzahl der Gefrier-Tau-Zyklen ab. Die Ursache lag wahrscheinlich darin, daß die vermahlene Stärke in diesem Bereich noch keine Gele bildeten. Demzufolge bildeten sie nach dem Gefrier-Tau-Prozeß keine stabilen Zentrifugationsrückstände, so daß der Überstand nur unvollständig dekantiert werden konnte.

In Bereich 3 änderte sich das KWB* wie in Bereich 1 nur unwesentlich innerhalb der Gefrier-Tau-Zyklen. Eine SME von ca. 70 Wh/kg resultierte in einem Wasserbindevermögen KWB*.0 zwischen 1,76 und 1,97 g/g StTS bei einem Kaltwasserbindevermögen KWB zwischen 2,09 und 2,48 g/g StTS.

Oberhalb einer SME von 109 Wh/kg entsprechend einem $KWB^*.0 \geq 2,27$ g/g StTS zeigten die Weizenstärkegele mit zunehmender Gefrier-Tau-Beanspruchung vermehrt Synärese. Eine eindeutige Abgrenzung dieses Bereiches zu Bereich 3 bezüglich des Kaltwasserbindevermögens war nicht möglich. Das KWB lag jedoch deutlich über 2 g/g StTS. Für alle Weizenstärkegele in diesem Bereich 4 ist das KWB*.0 größer oder gleich dem nach AUGUSTAT ermittelten KWB, während für alle übrigen Gele der Bereiche eins bis drei das Gegenteil der Fall ist. Der Unterschied läßt sich durch den Mechanismus der Stärkegelbildung erklären. Bereits GHIASI et al. [10] haben beschrieben, daß die Gelbildung von Stärken sowohl von der Quellung des Stärkekorns an sich, aber auch von der in dem freien Wasser gelösten Stärke abhängt. Bei der Bestimmung des KWB nach AUGUSTAT wird der lösliche Teil der Stärke durch den großen Wasserüberschuß extrahiert und steht im Gelbildungsprozeß nicht mehr zur Verfügung. Zwar wird der Verlust an Trockenmasse durch die extrahierte Stärke rechnerisch berücksichtigt, jedoch kann ihr Beitrag zur Gelfestigkeit nicht korrigiert werden.

Die Weizenstärke war im Bereich 4 so stark geschädigt, daß sich ein stabiles Gel bildete. Dieses Gel bestand aus gequollenen gelatinisierten Stärkekörnern in einer Gelmatrix (s. Abb. A2c im Anhang). Im überwiegenden Teil der Proben wurde das Wasser vollständig gebunden ($KWB^*.0 = 3,0$ g/g StTS). Durch den Gefrier-Tau-Prozeß retrogradierte jedoch ein Teil der Stärke, so daß das Wasser nicht mehr vollständig gebunden wurde. Verantwortlich hierfür war vermutlich die Retrogradation der gelösten Amylose (vgl. Kap. 3.1.4.1). Andere Autoren [100-102,104] haben

beschrieben, daß das Amylopektin den gelfüllenden Bestandteil eines Stärkegels darstellt, die Amylose jedoch die Stabilität der Gelmatrix bestimmt. Nur nach einer Auslaugung von Amylose aus dem Stärkekorn kann demnach überhaupt ein Gel mit ausreichender Festigkeit gebildet werden. Durch Retrogradation der Amylose wurde somit die Stabilität der Stärkegele herabgesetzt.

Maisstärkegele.- Die Maisstärkegele mit 25% TS konnten anhand ihres Gefrier-Tau-Verhaltens in drei Bereiche eingeteilt werden (Abb. 3.14). Wie bei der Weizenstärke konnten diesen Bereichen sowohl bestimmte SME sowie KWB zugeordnet werden (Tabelle 3.11).

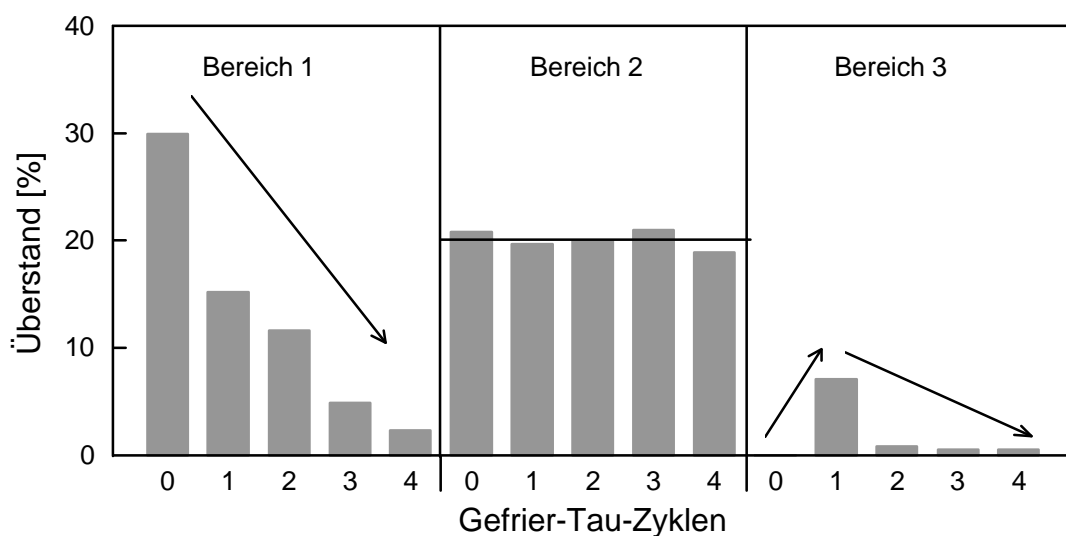


Abb. 3.14: Prozentualer Überstand von ausgewählten Maisstärkegelen nach 0 bis 4 Gefrier-Tau-Zyklen.

Tab. 3.11: Zuordnung der SME zum Gefrier-Tau-Verhaltens von Maisstärkegelen.

Bereich	SME [Wh/kg]	Trend Überstand	KWB*.0 [g/g St TS]	KWB [g/g St TS]
1	$33,7 \leq \text{SME} \leq 89,8$	↓	1,69 - 1,84	1,81 - 2,09
2	$\text{SME} \approx 95,0$	—	2,02 - 2,66	$\approx 2,10$
3	$\text{SME} \geq 109,5$	↑ ↓	2,84 - 3,00	2,11 - 3,24

Im Bereich geringer SME (Bereich 1) war das aus den Überständen berechnete KWB* bereits vor Beginn der Gefrier-Tau-Beanspruchung sehr niedrig. Mit steigender Zahl von Gefrier-Tau-Zyklen wurden die Gele scheinbar zunehmend stabiler. Eine

optische Überprüfung des Geles ergab jedoch, daß sich eine schwammartige Gelstruktur ausgebildet hatte. In dieser Gelstruktur wurde das Wasser eher kapillar eingelagert und wurde dadurch unter Aufgabe von Druck leicht wieder abgegeben. Darüber hinaus war das Mundgefühl nicht cremig wie bei den Weizenstärkegelelen. Eine mögliche Erklärung für die Bildung dieser schwammartigen Struktur ist eine Kristallisation der Amylose nach erfolgter Retrogradation [105]. In dieser Schwammstruktur war das Wasser durch Kapillarkräfte gebunden und damit das Wasserbindevermögen KWB* nur scheinbar groß. Diese Art Schwammstruktur wurde bereits von FERRERO et al. [106] für 10%ige Maisstärkekleister beschrieben. Sie wurde von diesem Autoren bei kleinen Gefriereschwindigkeiten und Lagertemperaturen oberhalb von -5°C beobachtet. Bei Einfrieren in flüssigem Stickstoff wurde diese Struktur unabhängig von der Lagertemperatur nicht gebildet. Durch Zusatz von 0,3% Xanthan konnte auch bei kleinen Gefriereschwindigkeiten und hoher Lagertemperatur die Bildung der schwammartigen Struktur durch Behinderung der Wechselwirkungen zwischen Amylosemolekülen verhindert und die Wasserbindung verstärkt werden.

Bei Erreichen einer SME von etwa 95 Wh/kg (Bereich 2) lag ein Grenzfall vor. In diesem Bereich änderte sich das KWB* mit zunehmender Gefrier-Tau-Beanspruchung nur unwesentlich.

Nach Überschreiten einer SME von etwa 110 Wh/kg bildete sich nach einem Gefrier-Tau-Zyklus ein deutlich stärkerer Überstand als vor der Gefrier-Tau-Beanspruchung. Mit weiter ansteigender Anzahl an Gefrier-Tau-Zyklen entstand ein immer geringerer Überstand, wie in Bereich 1. Auch hier ergaben sich die oben beschriebenen sensorisch inakzeptablen, schwammartigen Gelstrukturen.

Ähnlich wie bei der mechanisch modifizierten Weizenstärke wurde ab einem KWB von 2,29 g/g StTS (Weizen 2,24 g/g StTS) ein ohne Gefrier-Tau-Prozeß zentrifugierstabiles Gel gebildet ($\text{KWB}^*.0 = 3,0$). Dies waren im wesentlichen die Maisstärkeproben, die mit einer SME von mehr als 180 Wh/kg hergestellt worden waren. Im Gegensatz dazu blieb für alle Proben im Bereich 1 das $\text{KWB}^*.0$ unter dem KWB nach RICHTER.

Insgesamt retrogradierten die Maisstärkegele deutlich stärker als die Weizenstärkegele. Das ist bekannt, weil Maisstärke einen hohen Gehalt an niedermolekularer Amylose besitzt, welche die Retrogradation begünstigt [35]. Dies machte sich insbesondere in der Bildung der schwammartigen Struktur bemerkbar. Die Lagertemperatur der eingefrorenen Gele lag mit -20°C deutlich unter den -5°C , die FERRERO als kritisch beschrieben hat [106]. Aufgrund der angestrebten Verwendung der modifizierten Stärken als Fettaustauschstoff erschien es nicht sinnvoll, die im Haushalt üblichen Einfriereschwindigkeiten, z.B. durch Verwendung

von flüssigem Stickstoff, zu überschreiten. Dagegen wurde es als zweckmäßiger angesehen, durch einen geringen Zusatz von Xanthan die Gefrier-Tau-Stabilität der Maisstärkegele zu verbessern.

Xanthan, ein extracelluläres bakterielles β -1,4-verknüpftes Gluco-Polysaccharid mit Pyruvat-Seitenketten, liegt in Lösung als semiflexibles Knäuelmolekül vor. Diese Struktur ist der des Amylopektins sehr ähnlich. Solche knäueelförmig gelösten Polymere haben viskoelastische Eigenschaften, so daß durch die Zugabe von Xanthan eine höhere Elastizität der Gele erreicht werden kann. Außerdem werden durch die Zugabe die Wechselwirkungen zwischen den Amylosemolekülen behindert, die zur Retrogradation führen [106-108]. Darüber hinaus kann der Gelbildungsprozeß durch Xanthanzugabe beschleunigt werden [108].

Überprüfung des Einflusses der enzymatischen Aktivität von Weizenstärke auf die Geleigenschaften.- Um auszuschließen, daß die Retrogradationsstabilität der Weizenstärke insbesondere bezüglich der Gelstruktur auf den überlagerten enzymatischen Abbau zurückzuführen ist, wurde eine weitere Weizenstärke (Pfeifer und Langen) mit deutlich geringerer enzymatischer Aktivität vermahlen. Es wurden analog Gele mit 25%TS hergestellt und auf ihre Gefrier-Tau-Stabilität hin untersucht. Trotz einer KWL von lediglich 7,2% ergab sich keine schwammartige Struktur wie bei der Maisstärke. Damit konnte gezeigt werden, daß der Einfluß des enzymatischen Abbaus auf die Gelstruktur nicht signifikant ist.

3.2 Herstellung und Charakterisierung enzymatisch-mechanisch modifizierter Maisstärke

Neben der rein mechanischen Modifizierung wurde auch die enzymatisch-mechanische Modifizierung durch Naßvermahlung einer porösen Maisstärke in der Rührwerkskugelmühle CoBall, Typ MS12 untersucht. Dabei war insbesondere von Interesse, ob durch die poröse Struktur der Stärkekörner die zur Modifizierung notwendige Energie reduziert werden konnte. Die Reduzierung des Energiebedarfs ist insbesondere für eine kommerzielle Herstellung solcher Stärken als Fettaustauschstoff von Bedeutung.

3.2.1 Versuchsplanung

Insbesondere im Hinblick auf die Anwendung als Fettaustauschstoff mußte die Stärke durch die Naßvermahlung weitgehend in ihren funktionellen Eigenschaften modifiziert werden. Eine entsprechend ausreichende Modifizierung war bei den nativen Stärken nur bei einem Kugelfüllgrad von 60% erreicht worden. Aus diesem

Grund und einer begrenzten Menge an verfügbarer poröser Stärke wurde deshalb der Versuchsplan auf einen 3^3 -Faktorenversuchsplan bei einem konstanten Kugelfüllgrad von 60% (Abb. 3.15) eingeschränkt. Vermahlen wurde poröse Maisstärke, die unter den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Bedingungen hergestellt worden war. Die Wertzuweisung für die Prozeßparameter ist Tabelle 3.12 zu entnehmen. Durch Fraktionierung des Versuchsplans konnte die notwendige Anzahl an Versuchen auf 15 beschränkt werden.

X_2	X_1	-1	0	+1
	X_3			
-1	-1	517		519
	0		541	
	+1	518		520
0	-1		542	
	0	546	521	540
	+1		543	
+1	-1	522		524
	0		545	
	+1	523		525

Abb. 3.15: 3^3 -Faktorenversuchsplan zur Herstellung enzymatisch-mechanisch modifizierter Maisstärken (VP 5).

Tab. 3.12: Wertzuweisungen für die Prozeßparameter im Versuchsplan 5 zur Herstellung enzymatisch-mechanisch modifizierter Maisstärken, mit der CoBall-Mühle.

Parameter	Niveau		
	-1	0	+1
X_1 : Massestrom [kg/h]	25	20	15
X_2 : Rotordrehzahl [min^{-1}]	2200	2400	2600
X_3 : TS-Gehalt der Stärkesuspension [%]	12,5	15,0	17,5

3.2.2 Charakterisierung der enzymatisch-mechanisch modifizierten Maisstärken

Der Einfluß der Prozeßparameter auf die Verweilzeit wurde für die Vermahlung von poröser Maisstärke nicht untersucht, da die Abhängigkeit der Verweilzeit von Massestrom und Kugelfüllgrad bereits hinreichend genau bewiesen wurde (Kap. 3.1.2.2.1).

Sämtliche bei der Durchführung und Auswertung angefallenen Ergebnisse sind in Tabelle A6 im Anhang dargestellt.

Die ermittelte SME lag im Bereich zwischen 72 und 585 Wh/kg. Der Mittelwert betrug 224 Wh/kg. Die STU erreichte Werte zwischen 0,1 und 5,2 Wh/kg (Mittelwert = 3,0 Wh/kg). Die in Kapitel 3.1.2.2 beschriebenen Abhängigkeiten der Systemparameter SME und STU von den Prozeßparametern wurde auch für die Vermahlung von poröser Maisstärke bestätigt. Tabelle 3.13 zeigt die ermittelten Regressionsgleichungen, deren Variablen im wesentlichen den für die Vermahlung der nativen Stärken ermittelten Variablen entsprechen.

Tab. 3.13 Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit der SME und der STU von den Prozeßparametern bei der Naßvermahlung von poröser Maisstärke, in der CoBall-Mühle.

Prozeßparameter	Systemparameter			
	SME [Wh/kg]		STU [Wh/kg]	
	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F
Konstante	-183,31	0,0089	-9,83	0,0001
M ²	1,91	0,0005	0,02	0,0123
TS ²	-	-	0,03	0,0215
TS-N	0,04	0,0001	0,0004	0,0001
M-N	-0,02	0,0002	-	-
TS-M	-3,29	0,0001	-0,05	0,0035
Statistik				
Variablenanzahl	4		4	
r ²	0,97		0,95	
F-Wert	81,1		54,4	
Prob > F	0,0001		0,0001	

Lediglich die Wechselwirkungen mit dem Kugelfüllgrad traten in diesen Gleichungen nicht mehr auf. Da dieser jedoch nicht variiert wurde, konnte sein Einfluß auf die Systemparameter hier nicht bestimmt werden. Die hohen Bestimmtheitsmaße sowie die hohen Freiheitsgrade verstärken die Signifikanz der Aussage. Insbesondere bezüglich der STU wurde die bereits getroffene Annahme bestätigt, daß die Ergebnisse für die STU bei Versuchsplan 4 (native Maisstärke) durch den ungleichmäßigen Kühlwasserstrom, und damit die unterschiedliche Ableitung der gebildeten thermischen Energie verfälscht worden sind. Die bei der porösen Maisstärke ermittelten Variablen der Regressionsgleichung zur Beschreibung der STU stimmten mit denen der Weizenstärke exakt überein, lediglich der Einfluß des Kugelfüllgrads fehlt. In Kombination mit der für die Vermahlung von nativer Weizenstärke errechneten Regressionsgleichung wird deutlich, daß der Trockensubstanzgehalt einen größeren Einfluß auf die STU als auf die SME hatte. Dies äußerte sich in einem zusätzlichen quadratischen Einfluß dieser Größe auf die STU im Vergleich zu den die SME beeinflussenden Größen.

Abbildung 3.16 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit der SME von Trockensubstanzgehalt und Massestrom bei konstanter Rotordrehzahl von 2600 min^{-1} und einem Kugelfüllgrad von 60% für native und poröse Maisstärke. Es ist deutlich zu erkennen, daß die SME bei gleichen Prozeßparametern im Vergleich zur Vermahlung von nativer Maisstärke durch die Verwendung von poröser Maisstärke niedriger ausfiel.

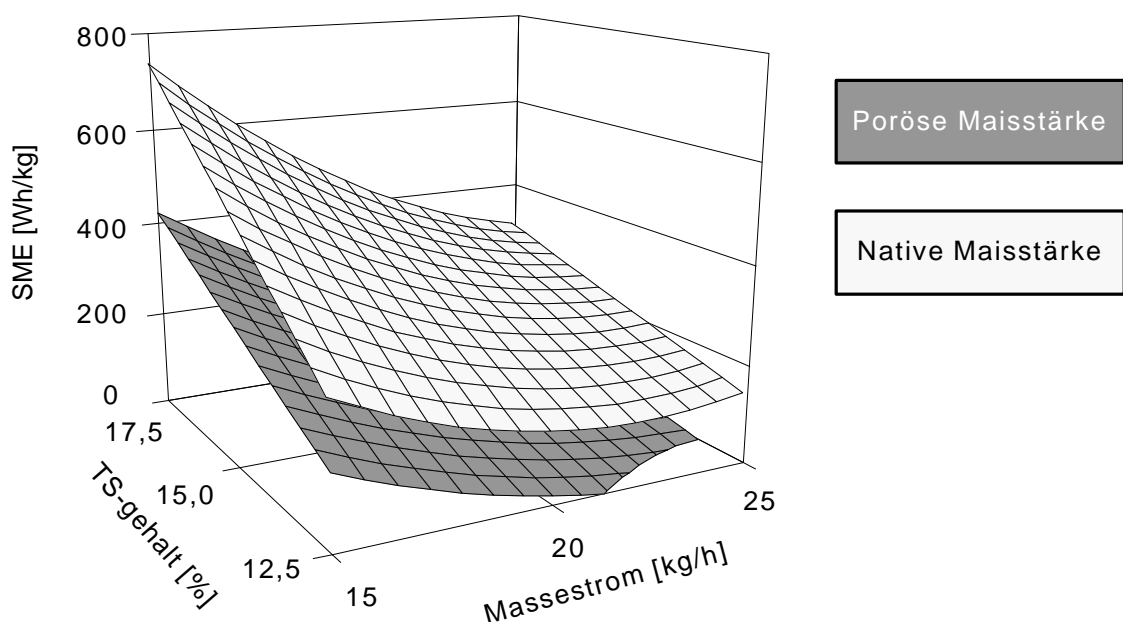


Abb. 3.16: SME in Abhängigkeit von Massestrom und Trockensubstanzgehalt (TS) der Suspension bei einer Rotordrehzahl von 2600 min^{-1} und einem Kugelfüllgrad von 60%, in der CoBall-Mühle.

Eine weitere Voraussetzung für den Einsatz poröser Stärke zur Naßvermahlung bestand darin, daß neben der Reduzierung des Energiebedarfs zur Modifizierung gleichzeitig die erstrebten Eigenschaften entstehen würden. Dazu wurden in einem nächsten Schritt die durch die Energieeinleitung erreichten Veränderungen bzgl. der Stärkestruktur und der funktionellen Eigenschaften untersucht.

Einfluß der Energieeinleitung auf die Strukturgrößen.- Durch die Einschränkung des Versuchsbereiches wurde unter sämtlichen gewählten Versuchsbedingungen ein fast vollständiger Abbau der kristallinen Struktur der Stärkekörner bewirkt. Dies äußerte sich darin, daß beinahe alle modifizierten porösen Maisstärkeproben das im polarisierten Licht typische Polarisationskreuz nicht mehr aufwiesen.

Der Einfluß der enzymatischen Behandlung auf die Morphologie der Stärkekörner wurde anhand von REM-Aufnahmen untersucht. Die Abbildungen A25 bis A27 zeigen die für die porösen Stärken typische Oberfläche der Maisstärkekörner [19]. Nach der Vermahlung entsprach das äußere Erscheinungsbild der Stärkekörner dem der naßvermahlenen nativen Stärkekörnern (vgl. Abb. A28 und A16). Wie bei der Vermahlung nativer Maisstärke ergab sich mit zunehmender SME kein wesentlicher Unterschied bzgl. der Partikelgrößenverteilung (vgl. Abb. A29 und A30).

Zur weiteren Charakterisierung der naßvermahlenen porösen Maisstärke wurde der Einfluß der SME auf das mittlere Molekulargewicht untersucht. Wie für die native Maisstärke wurden auch für die poröse Maisstärke und ihre Vermahlungsprodukte bei der SEC-MALLS drei Peaks beobachtet. Das mittlere Molekulargewicht schwankte innerhalb eines Bereiches von $\pm 10\%$ um den Mittelwert ($72,3 \times 10^6$ g/mol). Zur Verdeutlichung wurden die Werte graphisch dargestellt (Abb. 3.17). Analog zur Vermahlung von nativer Weizen- und Maisstärke bestand allenfalls eine Tendenz, daß das M_w mit zunehmender SME abnahm. Eine solche Tendenz wurde jedoch durch das Bestimmtheitsmaß von $r^2 = 0,28$ für eine lineare Regressionsrechnung nicht belegt. Das M_w der unvermahlenen Stärke lag mit $35,7 \times 10^6$ g/mol deutlich unter dem M_w der naßvermahlenen Stärken. Das M_w der porösen Maisstärke entsprach in etwa dem der nativen Maisstärke ($40,5 \times 10^6$ g/mol). Es wurde demnach durch die enzymatische Behandlung nicht wesentlich beeinflusst. Niedermolekulare Abbauprodukte waren bei der Herstellung der porösen Stärken offenbar weitgehend aus diesen herausgewaschen worden.

Daraus ergibt sich, daß die poröse Struktur der Maisstärke zwar einen signifikanten Einfluss auf die SME zu ihrer Modifizierung ausübte, dieser sich jedoch nicht in dem Strukturparameter M_w fortsetzte.

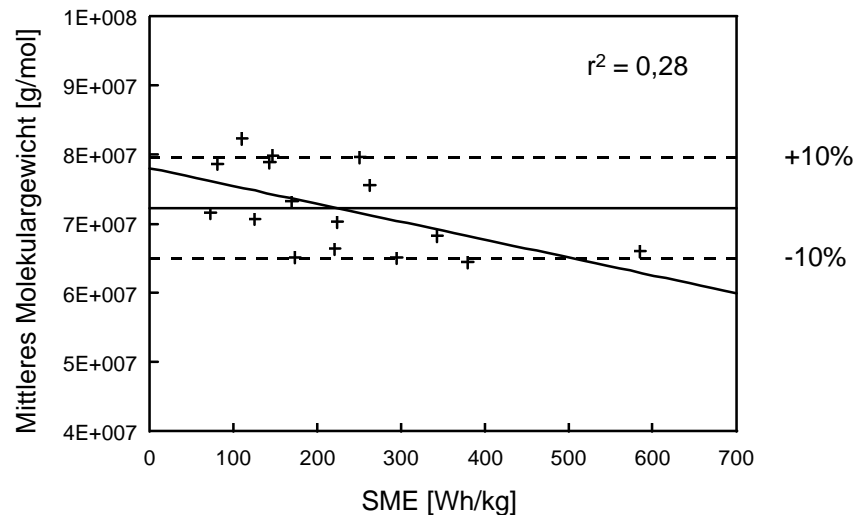


Abb. 3.17: Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts von der SME bei der Vermahlung poröser Maisstärke.

Einfluß der Systemparameter auf die Zielparameter.- Die für eine potentielle Anwendung als Fettaustauschstoff wichtigen Zielgrößen sind insbesondere das Kaltwasserbindevermögen (KWB) und die Löslichkeit. Der Zusammenhang dieser Größen mit der SME ist in Tabelle 3.14 in Form von Regressionsgleichungen dargestellt. Es zeigte sich, daß auch bei der Vermahlung von poröser Maisstärke die Zielgrößen von der SME abhingen. Für die STU konnte allerdings auch hier kein signifikanter Einfluß auf die Zielgrößen ermittelt werden. In Abbildung 3.18 sind die Ergebnisse für das KWB in Abhängigkeit von der SME im direkten Vergleich für die native und die poröse Maisstärke dargestellt. Die Kaltwasserlöslichkeiten unterschieden sich nicht signifikant. Es sollte insbesondere untersucht werden, ob durch die poröse Struktur der Stärkekörner der Energiebedarf zur Erzeugung eines bestimmten Kaltwasserbindevermögens reduziert werden kann. Dabei zeigte sich, daß im Bereich niedriger SME (≤ 300 Wh/kg) bei gleicher Energieeinleitung ein höheres Kaltwasserbindevermögen erzielt wurde. Im Bereich hoher Energieeinleitung (> 300 Wh/kg) und damit höherem KWB galt jedoch das Gegenteil. Das unter maximal möglicher Beanspruchung erreichte KWB der vermahlenden porösen Stärke (2,9 g/g StTS bei 585 Wh/kg) blieb deutlich hinter dem KWB der vermahlenden nativen Maisstärke bei gleich gewählten Prozeßparametern zurück (3,2 g/g StTS bei 752 Wh/kg). Darüber hinaus wurde bei einer Energieeinleitung von 580 Wh/kg auch bei nativer Maisstärke ein KWB von 2,9 g/g StTS erreicht. Es konnte demnach zwar eine Reduzierung der Energieeinleitung bei gleich gewählten Prozeßparametern erreicht werden, jedoch stand dem auch eine Verschlechterung der Produkteigenschaften gegenüber.

Tab. 3.14: Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Abhängigkeit der Zielgrößen KWB, KWL und FN-Löslichkeit vom Systemparameter SME bei der Naßvermahlung poröser Maisstärke.

Systemparameter	Zielgrößen					
	KWB [g Wasser/g StTS]		KWL [%]		FN-Löslichkeit [%]	
	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F	Faktor	Prob > F
Konstante	1,07	0,0008	-6,99	0,0034	-8,93	0,0005
ln SME	0,28	0,0001	2,77	0,0001	3,02	0,0001
Statistik						
Variablenanzahl	1		1		1	
r^2	0,71		0,80		0,83	
F-Wert	34,5		54,1		65,8	
Prob > F	0,0001		0,0001		0,0001	

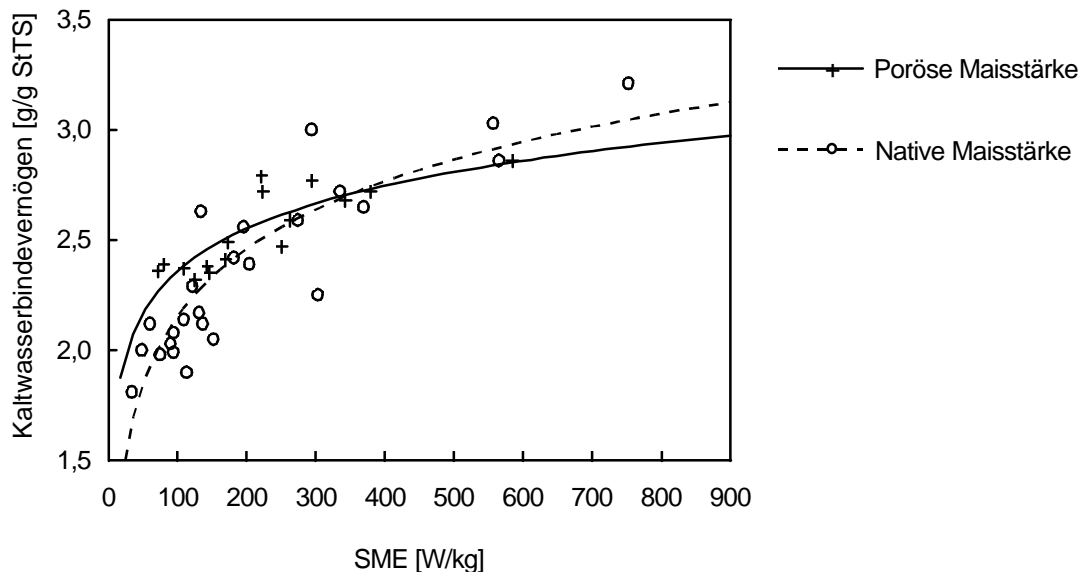


Abb. 3.18: Vergleich des erreichten Kaltwasserbindevermögens für native und poröse Maisstärke in Abhängigkeit von der SME.

Da es bei der Vermahlung der nativen Weizenstärke zu einer Überlagerung der mechanischen Modifizierung durch einen enzymatischen Abbau gekommen war, lag es nahe, einen entsprechenden Abbau auch für die poröse Maisstärke zu untersuchen, zumal diese Stärke durch eine enzymatische Behandlung mit einer α -Amylase hergestellt worden war. Die Annahme erwies sich jedoch als unbegründet,

da die α -Amylaseaktivität der porösen Maisstärke mit 0,004PE deutlich kleiner als die Aktivität der nativen Weizenstärke (0,021PE) war. Das Enzym wurde demzufolge durch den an den Herstellungsprozeß angeschlossenen Waschprozeß fast vollständig aus der porösen Stärke entfernt. Dies spiegelte sich auch in den Ergebnissen des Reduktionsvermögens R_M nieder, welches für Stichproben über den gesamten SME-Bereich bestimmt wurde (Abb. 3.19). Es schwankte, wie bei der nativen Maisstärke, im wesentlichen lediglich um 5% um den Mittelwert von 0,122%, d.h. es wurde nicht signifikant verändert.

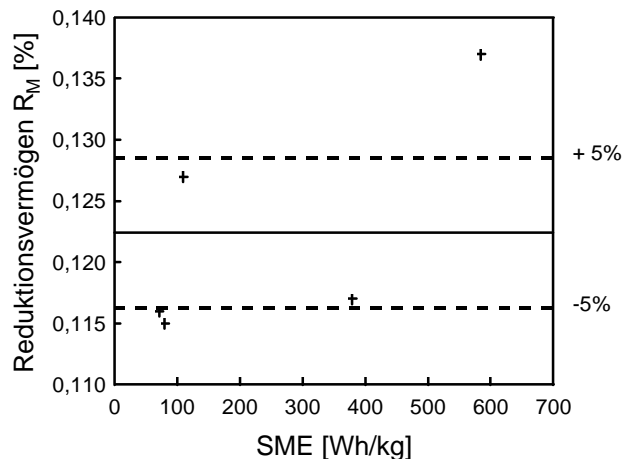


Abb. 3.19: Abhängigkeit des Reduktionsvermögens R_M vermahlener poröser Maisstärke von der SME.

Die Gefrier-Tau-Stabilität wurde hier nicht für den gesamten Versuchsplan bestimmt. Ein Grund war die geringe Abweichung der sonstigen funktionellen Eigenschaften von denen der naßvermahlenden nativen Maisstärke. Es wurden lediglich zwei Versuche mit einer hohen SME ausgewählt, um das Gefrier-Tau-Verhalten zu untersuchen. Dabei zeigten die Stärkegele ähnliche Eigenschaften wie die Gele aus der naßvermahlenden Maisstärke. Auch hier wurde durch den Gefrier-Tau-Prozeß eine schwammartige Struktur gebildet, die eine exakte Bestimmung des abgegebenen Wassers nicht zuließ. Daher wurde in diesem Fall auf eine Darstellung der Ergebnisse und eine weitergehende Untersuchung der Gefrier-Tau-Eigenschaften verzichtet.

3.3 Charakterisierung von trockenvermahlenden Stärken

Neben der mechanischen Modifizierung von nativen und porösen Stärken mittels Naßvermahlung besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die Stärken mittels Schwingvermahlung im trockenen Zustand zu vermahlen und somit neben den funktionellen Eigenschaften auch das Korngrößenspektrum zu beeinflussen. Die

Herstellung derartig modifizierter Stärken ist im Rahmen anderer Arbeiten bereits erfolgt. Sie standen demzufolge schon zur Verfügung. Einzelheiten zu den gewählten Modifizierungsbedingungen sind im entsprechenden Bericht beschrieben [19].

Für den Herstellungsprozeß sind insbesondere die Art der Stärke und deren Vorbehandlung, die Trocknungszeit vor der Vermahlung sowie die Vermahlungszeit von Bedeutung. Während die funktionellen Eigenschaften der trockenvermahlenden Stärken bereits ausreichend untersucht und beschrieben wurden, ist der Einfluß der Vermahlung auf die Molekulargewichtsverteilung für die im Rahmen der angegebenen Arbeit hergestellten Produkte noch nicht untersucht worden. Die diesbezügliche Charakterisierung der Vermahlungsprodukte war ein weiteres Ziel dieses Forschungsprojektes.

Für die Aufbereitung der Proben zur Bestimmung der Molekulargewichtsparameter mittels SEC-MALLS wurde die Stärke 25h bei 95°C unter Rühren in 90% DMSO gelöst. Die Chromatogramme wurden bei einer Flußrate von 0,25 ml/min aufgenommen. Tabelle 3.20 zeigt die ermittelten mittleren Molekulargewichte.

Die Ergebnisse zeigen, daß durch die Trockenvermahlung in einer Kugelschwingmühle im Gegensatz zur Naßvermahlung eine deutliche Reduzierung des Molekulargewichts erreicht werden konnte. Bereits KLINGLER [18] konnte zeigen, daß bei der Schwingvermahlung ein Molekülabbau erreicht wird, der mittels GPC nachgewiesen wurde, wobei insbesondere Amylopektin abgebaut wurde.

Der Vergleich des M_w der nativen und der porösen Weizenstärke ergab, daß das M_w der nativen deutlich über dem der porösen Weizenstärke lag. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das M_w der porösen Weizenstärke nach einer Vermahlung von 1,5h anstieg, wurde hier auf einen Abbau der unvermahlenden porösen Stärke in dem DMSO geschlossen, zumal der Abbau von Stärke in DMSO bereits bewiesen wurde. Die Messung konnte jedoch nicht wiederholt werden, da die zur Messung verwendeten Säulen defekt waren.

Durch die Schwingvermahlung der nativen Weizenstärke konnte das M_w in 6h um etwa 80% auf $13,5 \times 10^6$ reduziert werden. Abbildung A31 im Anhang zeigt deutlich, daß der erste Peak (Aggregate und Amylopektin) zugunsten des Amylosepeaks verringert wurde, welcher zusätzlich zur Amylose nun auch Amylopektin-Bruchstücke darstellt. Durch die Schwingvermahlung von poröser Weizenstärke konnte bei gleicher Vermahlungszeit in etwa der gleiche Abbau erreicht werden. Der Einfluß der Vermahlungszeit von poröser Weizenstärke ist in Abb. A32 dargestellt. Beide Amylopektinpeaks nehmen ähnlich wie bei der nativen Weizenstärke zugunsten des Amylosepeaks ab. Ein besonders starke Bildung von Amylopektinbruchstücken fand zwischen 3,5h und 6,0h statt. NIEMANN [5,19,109] stellte fest, daß die Porosität der Stärkekörner die Vermahlungszeit zum Erreichen von bestimmter

Stärkeeigenschaften (Gelbildung, Partikelgrößenverteilung: >80% Feinpartikel kleiner 5µm) auf die Hälfte reduziert. Damit einher ging eine Reduzierung des Energiebedarfs auf die Hälfte. Bezüglich der Reduktion des M_w zeigte sich dieser Zusammenhang nicht. Nach etwa der halben Vermahlungsdauer von 3,5h war das M_w der modifizierten porösen Weizenstärke ca. um den Faktor 3 höher als das der nativen Weizenstärke nach 6h.

Tab. 3.20: Veränderung des mittleren Molekulargewichts nativer und poröser Stärken in Abhängigkeit von der Mahldauer in einer Kugelschwingmühle*

Stärke	Trocknungs- dauer [min]	Mahldauer [h]	Mittleres Molekulargewicht [x 10 ⁶ g/mol]
Native Weizenstärke (Maizena)	0	0	62,8
	15	6,0	13,5
Poröse Weizenstärke	0	0	24,9
	15	1,5	35,6
	15	3,5	31,0
	15	6,0	17,9
Native Maisstärke	0	0	50,6
	90	6,0	6,5
Poröse Maisstärke	0	0	51,4
	15	3,0	15,8
Native Haferstärke	0	0	59,4
	15	3,0	22,1
Native Weizen- kleinkornstärke	0	0	48,9
	90	1,5	25,8

* Herstellung s. [5,19,109]

Die Maisstärke zeigte keinen signifikanten Unterschied im M_w zwischen der nativen und der porösen Kornform. Dies bestätigte die Annahme, daß das mittlere Molekulargewicht der porösen Weizenstärke zu niedrig ermittelt wurde. Das M_w der nativen Maisstärke konnte durch die Schwingvermahlung in 6 h auf etwa 13% vom

Ausgangswert reduziert werden. Die Vermahlung von poröser Maisstärke ergab nach einer Mahldauer von 3h eine Reduktion des M_w auf lediglich ca. 30% vom Ausgangswert. Zur Verdeutlichung sind die Chromatogramme in Abb. A33 dargestellt. Nach einer Mahldauer von 6h war bei Maisstärke der erste Peak vollständig aufgelöst, während nach einer Mahldauer von 3h bei poröser Maisstärke noch eine Schulter in dem Peak vorhanden war. Es bestätigte sich also, daß bei Porosität der Stärkekörner die Vermahlungsdauer zum Erreichen eines bestimmten M_w nicht gleich zur Reduktion der Partikelgröße verläuft. Die ermittelten M_w zeigen deutlich, daß die Maisstärke durch die Trockenvermahlung weitreichender abgebaut wurde, als die Weizenstärke.

Bei der Vermahlung von Kleinkornstärken war im Gegensatz zur Vermahlung von Weizen- und Maisstärke keine Partikelzerkleinerung erforderlich, da die nativen Stärken bereits Partikelgrößen besaßen, die sie für den angestrebten Anwendungszwecke prädestinieren. Die Beanspruchung der Stärkekörner durch die Schwingvermahlung hatte lediglich zum Ziel, die funktionellen Eigenschaften der Stärke zu ändern. Daher wurden deutlich kürzere Vermahlungszeiten gewählt. Die Chromatogramme sind in Abbildung A34 im Anhang dargestellt. Durch eine 3-stündige Vermahlung von nativer Haferstärke wurde das M_w auf etwa 37% vom Ausgangswert reduziert. Bei einer Weizenkleinkornstärke konnte das M_w bereits nach 1,5 h auf beinahe 50% vom Ausgangswert reduziert werden. Die Vermahlung bewirkte insbesondere eine Abnahme des ersten im Chromatogramm erscheinenden Peaks (Amylopektin und Aggregate) zugunsten niedermolekularer Anteile, die mit und nach der Amylose eluiert wurden.

4 Zusammenfassung

Stärke kann durch Anwendung von mechanischen, thermischen, biotechnischen und chemischen Verfahren modifiziert werden. Eine Möglichkeit der mechanischen Modifizierung von Stärke besteht in der Naßvermahlung in Rührwerkskugelmøhlen, wobei Partikelgele mit fettähnlichen viskosen Eigenschaften entstehen. Die Naßvermahlung von Stärken stellt somit eine Alternative zur Herstellung von Fettaustauschstoffen oder -imitaten aus Stärken dar.

Das Ausmaß der Änderung der funktionellen Eigenschaften bei dieser Modifizierung hängt dabei im wesentlichen von der spezifischen mechanischen Energieeinkleitung (SME) in die Stärke ab. Es wurde vermutet, daß die SME in unterschiedlichem Maße eine Desintegration der Molekülverbände und einen partiellen Abbau der Stärkemoleküle bewirkt. Über den Einfluß der Vermahlungsparameter unter den Bedingungen der Naßvermahlung in Rührwerkskugelmøhlen auf die strukturellen und funktionellen Eigenschaften der Stärke ist bislang außer den bei MEUSER durchgeführten Arbeiten nichts bekannt [19,20]. Deshalb war es das Ziel dieser Forschungsarbeit, ein systemanalytisches Modell zur mechanischen Modifizierung von Stärke aufzustellen, um den Einfluß der Vermahlungsbedingungen auf die genannten Eigenschaften mittels funktionaler Wirkungsbeziehungen erfassen zu können.

Zur Erstellung des systemanalytischen Modells wurde der von MEUSER und VAN Lengerich [88-91] für die Kochextrusion stärkehaltiger Rohstoffe beschriebene Ansatz sinngemäß auf die Naßvermahlung von Stärke übertragen. Die grundsätzlichen Wirkungsbeziehungen wurden dabei analog festgelegt. Es wurden jedoch andere Prozeßgrößen und Systemgrößen berücksichtigt. Als Prozeßgrößen wurden diejenigen Vermahlungsbedingungen bezeichnet, die unabhängig voneinander einstellbar waren. Dies waren die Rotordrehzahl, der Kugelfüllgrad, der Produktmassenstrom und der Trockensubstanzgehalt der Stärkesuspension. Systemgrößen waren analog der Extrusion die SME und die Verweilzeit sowie zusätzlich die spezifische thermische Energieumwandlung (STU), d.h. die Umwandlung der zugeführten mechanischen Energie in thermische Energie im Produkt. Als Strukturgrößen wurden die Kristallinität, die Korngrößen- und Molekulargewichtsverteilung sowie das mittlere Molekulargewicht angesehen. Die untersuchten Zielgrößen waren das Kaltwasserbindevermögen, die Kaltwasserlöslichkeit, FN-Löslichkeit, das Reduktionsvermögen sowie das Gelbildungsvermögen und die Gelstabilität der beanspruchten Stärke.

Zur Überprüfung des erstellten Modells wurden Versuche zur Naßvermahlung nativer Weizen- und Maisstärke durchgeführt. Die Versuche wurden in Form von fraktionierten 3⁴-Faktorenversuchsplänen angeordnet. Der Einfluß der Prozeßgrößen auf die SME, die STU und die Verweilzeit konnte mit Hilfe von Regressionsgleichungen mit

hinreichender Genauigkeit beschrieben werden. Die Abhängigkeit der SME und der STU von den Vermahlungsbedingungen bestand darin, daß im untersuchten Wertebereich eine Erhöhung der Rotordrehzahl, des Kugelfüllgrads und des Trockensubstanzgehalts der Stärkesuspension zu einem Anstieg der Energieeinsteinleitung führte. Im Gegensatz dazu bewirkte eine Erhöhung des Produktmassesstroms eine Verringerung von SME und STU. Die mittlere Verweilzeit der Stärkesuspension wurde bestimmt durch den Massesstrom und den Kugelfüllgrad. Eine Erhöhung dieser Prozeßgrößen führte zu einer Verkürzung der Verweilzeit. Es wurde bewiesen, daß ein Teil der Stärkesuspension durch die Kugelrückführkanäle der Mühle im Kreis geführt wurde, so daß die mittlere Verweilzeit deutlich über der idealen Füllzeit lag.

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluß der Systemparameter auf die Strukturparameter ermittelt. Es zeigte sich, daß durch die mechanische Beanspruchung, neben einer durch REM- und lichtmikroskopische Aufnahmen belegten Auflösung der Stärkekornstruktur, lediglich Wasserstoffbrückenbindungen gespalten wurden. Mit Hilfe der Größenausschluß-Chromatographie in Kombination mit einem MALLS-Detektor wurde aufgezeigt, daß Atombindungen durch die Naßvermahlung für die im Modell vorgegebenen Grenzen der Versuchsbedingungen nicht signifikant gespalten werden konnten. Insgesamt wurde der funktionale Zusammenhang zwischen den System- und den Strukturparametern bewiesen.

Da es somit nicht möglich war, den Strukturparametern eine quantitative Größe zuzuordnen, wurde in einem direkten Schritt der Einfluß der Systemparameter auf die Zielparameter ermittelt. Dabei ergab sich, daß weder die STU noch die Verweilzeit einen signifikanten Einfluß auf die untersuchten Zielgrößen hatten. Sämtliche Zielgrößen konnten mit hinreichender Genauigkeit durch den natürlichen Logarithmus der SME beschrieben werden. Die Zunahme von Kaltwasser-bindevermögen und Löslichkeit war sowohl für Weizen- als auch für Maisstärke mit steigender SME zunächst stark, strebte jedoch bei einer SME von >150 Wh/kg allmählich einem Grenzwert zu. Mit steigender Energieeinsteinleitung nahmen die Gele zunehmend fettähnliche Eigenschaften an. Das Reduktionsvermögen blieb bei der Vermahlung von nativer Maisstärke nahezu konstant, stieg bei der Weizenstärkevermahlung jedoch signifikant an. Ursache dafür war allerdings nicht die Energieeinsteinleitung, sondern eine Überlagerung durch einen enzymatischen Abbau der Weizenstärke, der durch eine hohe Amylase-Aktivität in der verwendeten Weizenstärke verursacht wurde.

Die aus den naßvermahlenden Stärken durch Sprühtrocknung hergestellten Präparate ließen sich bei einer Feststoffkonzentration von 25% zu Partikelgelen rehydratisieren, die je nach der für ihre Herstellung bei der Naßvermahlung angewendeten Energie mehr oder weniger stabil waren. Sie zeigten in Abhängigkeit von der Gelstabilität eine unterschiedliche Gefrier-Tau-Stabilität. Dabei erwies sich, daß Präparate aus

Weizenstärke gefrier-tau-stabiler als Präparate aus Maisstärke waren. Maisstärke bildete nach der Gefrier-Tau-Beanspruchung schwammartige Gele, die ein unangenehmes Mundgefühl hervorriefen. Dieser Effekt war vermutlich auf eine Retrogradation der im Gel gelösten nieder- bis mittelmolekularen Amylosen zurückzuführen. Er konnte durch Zugabe von Xanthan unterdrückt werden [106]. Weizenstärkegele zeigten dagegen auch nach vier Gefrier-Tau-Zyklen die ursprüngliche Gelstruktur.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Gültigkeit des aufgestellten systemanalytischen Modell für die Naßvermahlung von nativen Stärken bewiesen worden ist.

Im Anschluß an die Vermahlung von nativen Stärken wurden analoge Versuche zur Vermahlung poröser Maisstärke durchgeführt. Diese Versuche hatten insbesondere das Ziel, den zur Modifizierung notwendigen Energiebedarf durch den Einsatz poröser Stärke zu reduzieren. Es zeigte sich, daß durch die Verwendung von poröser Maisstärke im Vergleich zur nativen Maisstärke, die Energieeinleitung bei der Wahl von gleichen Prozeßparametern reduziert werden konnte. Eine Gegenüberstellung der funktionellen Eigenschaften ergab jedoch, daß durch die niedrigere Energieeinleitung auch die Kaltwasserbindung zurückging.

Auch für poröse Maisstärke konnten die im systemanalytischen Modell postulierten Zusammenhänge mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden.

Zusätzlich zu diesen Untersuchungen wurden trockenvermahlene native und poröse Stärken mittels HP-SEC-MALLS auf ihre Molekulargewichtsverteilung untersucht, um den Einfluß der Vermahlungsbedingungen auf die Desintegration und den Abbau der Stärkemoleküle zu ermitteln. Die Trockenvermahlung bewirkte im Gegensatz zur Naßvermahlung eine deutliche Reduzierung des mittleren Molekulargewichts der Stärken durch Spaltung von Amylopektin.

5 Literatur

- [1] Alexander, R. 1995. Pregelatinized Starches-What Are They All About? Cereal Foods World 410 : 769-770.
- [2] Walter, T. 1992. Verbesserung der Ernährung durch Fettersatzstoffe auf Stärkebasis. ZFL 43 : 6-9.
- [3] Alexander, R. J. 1995. Fat Replacer Based on Starch. Cereal Foods World 40 : 366-368.
- [4] Orthoefer, D.R., McCaskill, D.R. and Cooper, D. S. 1995. Rice Based Fat Replacer. Food Tech Europe 2 : 36-40.
- [5] Niemann, C. 1996. Mechanische Modifizierung nativer und poröser Stärken durch Vermahlung zur Verwendung als Fettimitate. Teil 1: Eigenschaften nativer Stärken nach der Vermahlung im trockenen Zustand. Starch/Stärke 48 : 358-369.
- [6] Grohn, H. und Augustat, S. 1958. Die mechano-chemische Depolymerisation von Kartoffelstärke durch Schwingmahlung. J. Polym. Sc. 14 : 647-661.
- [7] Augustat, S. und Grohn, H. 1962. Der mechano-chemische Abbau von Stärke, Amylose und Amylopektin durch Schwingmahlung. Die Stärke 14 : 39-49.
- [8] Klingler, R.W., Meuser, F. und Niedek, E.A. 1986. Einfluß der Art der Energieübertragung auf strukturelle und funktionelle Merkmale von Stärke. Starch/Stärke 38 : 40-44.
- [9] Klingler, R.W. 1978. Untersuchungen über strukturelle und funktionelle Veränderungen der Stärke durch mechanische Beanspruchung. Dissertation D83 FB 13/Nr.68, TU Berlin.
- [10] Rumpf, H., Meuser, F., Niedek, E.A. und Klingler, R.W. 1980. Energiedissipation in Stärken und Weizenmehl. Schriftenreihe aus dem Fachgebiet Getreidetechnologie, Heft 3, TU Berlin.
- [11] Morrison, W.R., Tester, R.F. and Gidley, M. J. 1994. Properties of Damaged Starch Granules. II. Crystallinity, Molecular Order and Gelatinisation of Ball-Milled Starches. J.Cereal Sc. 19 : 209-217.
- [12] Tester, R.F., Morrison, W.R., Gidley, M.J., Kirkland, M. and Karkalas, J. 1994. Properties of Damaged Starch Granules. III. Microscopy and Particle Size Analysis of Undamaged Granules and Remnants. J. Cereal Sc. 20 : 59-67.

-
- [13] Morrison, W.R. and Tester, R. F. 1994: Properties of Damaged Starch Granules. IV. Composition of Ball-Milled Wheat Starches and of Fractions Obtained on Hydration. J. Cereal Sc. 20 : 69-77.
- [14] Morrison, W.R. and Tester. R. F. 1994. Properties of Damaged Starch Granules. V. Composition and Swelling of Fractions of Wheat Starch in Water at Various Temperatures. J. Cereal Sc. 20 : 175-181.
- [15] Mok, C. and Dick, J. W. 1991: Response of Starch of Different Wheat Classes to Ball Milling. Cereal Chem. 68 : 409-412.
- [16] Craig, S.A.S. and Stark, J. R. 1984. The Effect of Physical Damage on the Molecular Structure of Wheat Starch. Carbohydr. Res. 125 : 117-125.
- [17] Meuser F., Klingler R.W. und Niediek, E. A. 1979. Trennung von Stärkemolekülen durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie. Getreide, Mehl und Brot 33 : 295-299.
- [18] Klingler, R.W. 1985. Probleme der gelchromatographischen Molekulargewichtsbestimmung von Stärkemolekülen. Starch/Stärke 37 : 111-115.
- [19] Meuser, F. und Niemann, C. 1996. Herstellung und Charakterisierung von unterschiedlich behandelten Fragmenten aus porösen Stärken zur Verwendung als Fettaustauschstoffe. AiF-Forschungsbericht Nr. 9557. Berlin.
- [20] AiF-Forschungsbericht Nr. 3438. Berlin 1977.
- [21] Stehr, N. 1981. Zerkleinerung und Materialtransport in einer Rührwerkskugelmühle. Dissertation, TU Braunschweig.
- [22] Weit, H. 1988. Betriebsverhalten und Maßstabsvergrößerung von Rührwerkskugelmühlen. Dissertation, TU Braunschweig.
- [23] Bunge, F. 1991. Mechanischer Zellaufschluß in Rührwerkskugelmühlen. Dissertation, TU Braunschweig.
- [24] Thiel, J.-P. 1991. Energiebedarf und Durchsatzverhalten der Kohlenaß-zerkleinerung in einer Rührwerkskugelmühle. Dissertation, TU Braunschweig.
- [25] Blecher, L. 1993. Strömungsvorgänge in Rührwerkskugelmühlen. Dissertation, TU Braunschweig.

-
- [26] Joost, B. 1994. Zerkleinerung von Schmelzkorund und Mahlkörperverschleiß in Rührwerkskugelmøhlen. Dissertation, TU Braunschweig.
- [27] Kwade, A. 1997. Autogenzerkleinerung von Kalkstein in Rührwerksmøhlen. Dissertation, TU Braunschweig.
- [28] Pahl, M.H. 1991. Zerkleinerungstechnik. Reihe: Praxiswissen Verfahrenstechnik, Mechanische Verfahrenstechnik. Verlag TÜV Rheinland, Köln.
- [29] Cremer, W. 1991. Ringspaltmøhlen. cav, Februar, 15-16.
- [30] Bühler, G. 1982. Fryma-CoBall-Mill, eine neuartige Naßkugelmøhle mit hoher Energiedichte. Chem.-Ing.-Tech. 54 : 371-374.
- [31] Wyatt Technology Deutschland. 1994. Eine kurze Einführung in die Ausschlußchromatographie - Vielwinkelstreulichtdetektor-Technik mit dem DAWN-F. Wyatt Technology Deutschland GmbH.
- [32] Hamielec, A.E. and Meyer, H. 1986. On-Line Molecular Weight and Long-Chain Branching Measurement using SEC and Low-Angle Laser Light Scattering. Developments in Polymer Characterisation. J. V. Dawkins, ed. Elsevier, NY.
- [33] Praznik, W. 1984. Die Bestimmung der molekularen Zusammensetzung von Stärken und Stärkeprodukten mittels Gelchromatographie. Acta Alimen. Pol. 10 :125-142.
- [34] Praznik, W. und Ebermann, R. 1979. Die Verwendung synthetischer Amylosen als Bezugssubstanz bei der Gelchromatographischen Molekulargewichtsbestimmung von Stärken. Starch/Stärke 31 : 288-293.
- [35] Praznik, W. 1986. GPC-Analyse von Stärkepolysacchariden. Starch/Stärke 38 : 292-296.
- [36] Praznik, W., Burdick, C. and Beck, R. H. F. 1986. Molecular Weight Analysis of Starch Polysaccharides Using Cross-Linked Allyl-Dextran Gels. J. Chromatogr. 357 : 216-220.
- [37] Klingler R.W. und Zimbalski, M. 1992. Molekulare Charakterisierung von Amylosen verschiedenen Ursprungs. Starch/Stärke 44 : 414-418.

-
- [38] Meuser, F., Klingler, R. W. und Niedek, E. A. 1978. Charakterisierung mechanisch modifizierter Stärke. *Starch/Stärke* 30 : 376-384.
- [39] Sahai, D. and Jackson, D. S. 1994. Structure and Chemical Properties of Partically Heated Corn Starch Granules. *Starch/Stärke* 46 : 457-63.
- [40] Jackson, D. S., Waniska, R. D. and Rooney, J. 1992. Molecular Weight Patterns of Nägeli Amylodextrins. *Starch/Stärke* 44 : 59-61.
- [41] Wang, L. Z. and White, P. J. 1994. Structure and Properties of Amylose, Amylopectin and Intermediate Materials of Oat Starch. *Cereal Chem.* 71 : 263-268.
- [42] Husemann, E., Burchhard, W. und Pfannemüller, B. 1964. Untersuchungen an natürlichen und enzymatisch synthetisierten Amylosen in wäßrigen Lösungen. *Starch/Stärke* 16 : 143-150.
- [43] Bradbury, A. G. W. and Bello, A. B. 1993. Determination of Molecular Size Distribution of Starch and Debranched Starch by a Single Procedure Using High-Performance Size Exclusion Chromatography. *Cereal Chem.* 70 : 543-547.
- [44] Kobayashi, S., Schwartz, S. J. and Lineback, D. R. 1985. Rapid Analysis of Starch. Amylose and Amylopektin by High-Performance Size-Exclusion Chromatography. *J. Chromatogr.* 319 : 205-214.
- [45] Sommermeyer, K., Hildebrand, U., Cech, F., Pfitzer, E., Henning, K. und Weidler, B. 1992. Feinstruktur und Hyperfeinstruktur von klinisch verwendeter Hydroxyethylstärke. *Starch/Stärke* 44 : 173-179.
- [46] Harding, S. E. 1987. Polysaccharide Molecular Weight Determination : Which Technique? Page 15-23 in: *Gums and Stabilisers for the Food Industry. 4'*, by Phillips, G. O. et al. Conference. Wrexham, Clwyd, UK. Eynsham, Oxford OX8 1JJ, UK; IRL Press Ltd.
- [47] Sommermeyer, K., Cech, F. and Pfitzer, E. 1988. Characterisation of Polymers by Size Exclusion Chromatography Using Multiple Detection. Determination of the Mark-Honwink Constants for Pullulan 101. *Chromatography.* 25 : 167-168.

-
- [48] Li-Ping, Y. and Rollings, J. E. 1987. Low-Angle Laser Light Scattering - Aqueous Size Exclusion Chromatography of Polysaccharides : Molecular Weight Distribution and Polymer Branching Determination. *J. Appl. Polym. Sci.* 33 : 1909-1921.
- [49] Hizukuri, S. 1984. Estimation of the Distribution of Molecular Weight for Amylose by the Low-Angle Laser-Light-Scattering Technique Combined with High-Performance Gel Chromatography. *Carbohydr. Res.* 134 : 1-10.
- [50] Takeda, Y., Shitaozono, T. and Hizukuri, S. 1990. Structures of Subfractions of Corn Amylose. *Carbohydr. Res.* 199 : 207-214.
- [51] Sarazin, D. and Francois, J. 1993. Aqueous Size Exclusion Chromatography of Hydroxyethyl-Amylopektin. *Carbohydr. Polym.* 21 : 29-38.
- [52] Hizukuri, S. and Maehara, Y. 1990. Fine Structure of Wheat Amylopektin: The Mode of A to B Chain Binding. *Carbohydr. Res.* 206 : 145-59.
- [53] Roger, P. and Colonna, P. 1993. Evidence of the Presence of Large Aggregates Contaminating Amylose Solutions. *Carbohydr. Res.* 231 : 83-89.
- [54] Kulicke, W.-M., Rössner, D. and Kull, W. 1993. Characterisation of Hydroxyethyl Starch by Polymer Analysis for Use as a Plasma Volume Expander. *Starch/Stärke* 45 : 445-450.
- [55] Ong, M. H., Jumal, K., Tokarczuk, P. F., Blanshard, J. M. V. and Harding, S. E. 1994. Simultaneous Determination of the Molecular Weight Distributions of Amyloses and the Fine Structures of Amylopectines of Native Starch. *Carbohydr. Res.* 260 : 99-117
- [56] Bello-Pérez, L. A., Paredes-López, O., Roger, P. and Colonna, P. 1996. Molecular Characterization of Some Amylopectins. *Cereal Chem.* 73: 12-17.
- [57] Aberle, T., Vorwerk, W. and Radosta, S. 1994. Conformational Contributions of Amylose and Amylopektin to the Structural Properties of Starches from various Sources. *Starch/Stärke* 46 : 329-335.

-
- [58] Fishman, M. L., Rodriguez, L. and Chau, H. K. 1996. Molar Masses and Sizes of Starches by High-Performance Size-Exclusion Chromatography with On-Line Multi-Angle Laser Light Scattering Detection. *J. Agric. Food Chem.* 44 : 3182-3188.
- [59] Praznik, W., Huber, A., Watzinger, S. and Beck, R. H. F. 1994. Molecular Characteristics of High Amylose Starches. *Starch/Stärke* 46 : 88-94.
- [60] Praznik, W., Rammesmeier, G., Spies, T. and Huber, A. 1992. Characterisation of the (1-4)- α -D-glucan-branching 6-Glycosyltransferase by in Vitro Synthesis of Branched Starch Polysaccharides. *Carbohydr. Res.* 227 : 171-182.
- [61] Fishman, M. I. and Hoagland, P. D. 1994. Characterization of Starches Dissolved in Water by Microwave Heating in a High Pressure Vessel. *Carbohydr. Polym.* 23: 175 – 183.
- [62] Box, G. E. P. and Draper, N. R. 1987. Empirical Model-Building and Response Surfaces. John Wiley, New York.
- [63] Retzlaff, G., Rust, G. und Waibel, J. 1977. Statistische Versuchsplanung. Verlag Chemie, Weinheim, New York.
- [64] SAS. 1985. SAS Procedures Guide for Personal Computers, Version 6. SAS Institute Inc: Cary, NC.
- [65] SAS. 1985. SAS/STAT Guide for Personal Computers, Version 6. SAS Institute Inc: Cary, NC.
- [66] Sachs, L. 1968. Statistische Auswertungsmethoden. Springer-Verlag Berlin.
- [67] Hartung 1987. Statistik, 6. Auflage. R. Oldenbourg Verlag München Wien.
- [68] DIN EN ISO 1666, 1994. Bestimmung des Feuchtegehaltes - Wärmeschrankverfahren.
- [69] Internationale Gesellschaft für Getreidechemie und -technologie (ICC) 1980. ICC-Standard Nr. 128, Verfahren zur Bestimmung der Stärke nach enzymatischem Aufschluß.

-
- [70] Boehringer Mannheim 1995. Methoden der enzymatischen Bioanalytik und Lebensmittelanalytik mit Testkombinationen. Boehringer Mannheim GmbH.
- [71] DIN EN ISO 3188, 1994. Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach dem Kjeldahl Verfahren - Volumetrisches Verfahren.
- [72] DIN EN ISO 3593, 1994. Bestimmung der Asche.
- [73] Richter, M., Augustat, S. und Schierbaum, F. 1968. Ausgewählte Methoden der Stärkechemie. VEB Fachbuchverlag, Leipzig.
- [74] Ceh, M., Stropnik, C. und Leskovar, S. 1976. Potentiometrische Molekulargewichtsbestimmungen von Stärken. Starch/Stärke 28 : 51-54.
- [75] Küster / Thiel 1985. Rechentafeln für die chemische Analyse. Walter de Gruyter, Berlin/New York.
- [76] Showa Denko. Operation Manual No.1141: Shodex Ohpak SB-800 HQ-series. Showa Denko, Tokyo, Japan.
- [77] Wyatt Technology Deutschland 1994. Instruction Manual Optilap DSP. Wyatt Technology Deutschland GmbH.
- [78] Li-Ping, Y. and Rollings, J. E. 1987. Low-Angle Laser Light Scattering - Aqueous Size Exclusion Chromatography of Polysaccharides : Molecular Weight Distribution and Polymer Branching Determination. J. of Appl. Polym. Sc. 33 : 1909-1921.
- [79] Kulicke, W.-M., Kaiser, U., Schwengers, D. and Lemmes, R. 1995. Measurement of the Refractive Index Increment on Hydroxyethyl Starch as a Basis for Absolute Molecular Weight Determination. Starch/Stärke 47 : 345-349.
- [80] Wyatt Technology Corporation 1995. Astra for Windows Version 4.20. Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara USA.
- [81] Wyatt Technology Corporation 1995. DNDC - Users Guide for the Optilap DSP. Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara USA.

-
- [82] Wyatt Technology Corporation 1995. EASI - Software Manual Version 6.0. Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara USA.
- [83] Wyatt Technology Corporation 1994. DAWN - Software Manual Version 2.04. Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara USA.
- [84] Yuan, R. C., Thompson, D. B. and Boyer, C. D. 1993. Fine Structure of Amylopektin in Relation to Gelatinisation and Retrogradation Behaviour of Maize Starches from Three wx-Containing Genotypes in Two Inbred Lines. *Cereal Chem.* 70 : 81-89.
- [85] Zimm, B. H. 1948. The Scattering of Light and Radial Distribution Function of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* 16 : 1093-1099.
- [86] Berry, G. C. 1966. Thermodynamic and Conformational Properties of Polystyrene I. Light-Scattering Studies on Dilute Solutions of Linear Polystyrenes. *J. Chem. Phys.* 44 : 4550-4564.
- [87] Arbeitsanleitung Phadebas Amylase-Test. 1994. Pharmacia AB, Uppsala, Schweden.
- [88] Van Lengerich, B. 1984. Entwicklung und Anwendung eines rechner-unterstützten systemanalytischen Modells zur Extrusion von Stärken und stärkehaltigen Rohstoffen. Dissertation Berlin D83 FB 13 / Nr. 165.
- [89] Meuser, F., van Lengerich, B. und Köhler, F. 1982. Einfluß der Extrusionsparameter auf funktionelle Eigenschaften von Weizenstärke. *Starch/Stärke* 34: 366-372.
- [90] Meuser, F., van Lengerich, B. und Reimers, H. 1984. Kochextrusion von Stärke - Vergleich experimenteller Ergebnisse zwischen Laborextrudern und Produktionsextrudern mittels Systemanalyse. *Starch/Stärke* 36 : 194-199.
- [91] Meuser, F. and van Lengerich, B. 1984. Systems Analytical Model for the Extrusion of Starches. In: *Thermal Processing and Quality of Foods*. Eds.: Zeuthen, J.C., Cheftel, J.C., Eriksson, C., Jul, M., Lenner, H., Linko, P., Farel, G. und G. Vos. Elsevier Applied Science Publishers, London.
- [92] Nara, S. 1978. On the Relationship between Regain and Crystallinity of Starch. *Starch/Stärke* 30 : 183-186.

-
- [93] Münzing, K, und Bolling, H. 1990. Mikrokalorimetrische Darstellung von Phasenumwandlungen und Strukturveränderungen bei Getreidestärken. *Getreide, Mehl und Brot* 44 : 131-138.
- [94] Jackson D.S. 1991. Solubility Behaviour of Granular Corn Starch in Methyl Sulfoxid (DMSO) as Measured by High Performance Size Exclusion Chromatography. *Starch/Stärke* 43 : 422-427.
- [95] Sahai, D. and Jackson, D. S. 1996. Structural and Chemical Properties of Native Corn Starch Granules. *Starch/Stärke* 48 : 249-255.
- [96] French,D. 1984. Organization of Starch Granules. Pages 184 – 242 in: *Starch Chemistry and Technology*. Eds. R.D. Whistler, J.N. BeMiller and E.F. Paschall. Academic Press Orlando.
- [97] Leach, H.W. and Schoch, T. J. 1962. Structure of the Starch Granule. III. Solubilities of Granular Starches in Dimethyl Sulfoxide. *Cereal Chem.* 39 : 318-327.
- [98] Pfannemüller, B. 1986. Modelle für Struktur und Eigenschaften der Stärke. *Starch/Stärke* 38 : 401-407.
- [99] Radosta, S.: Persönliche Mitteilung. 1997.
- [100] Lindqvist, I. 1979. Cold Gelatinization of Starch. *Starch/Stärke* 31 : 195-200.
- [101] Tester. R. F. und Morrison, W. R. 1990. Swelling und Gelatinization of Cereal Starches. I. Effects of Amylopectin, Amylose, and Lipids. *Cereal Chem.* 67 : 551-557.
- [102] Wong, R.B.K. und Lelievre, J. 1985. Rheological Characteristics of Wheat Starch Pastes Measured under Steady Shear Conditions. *J. of App. Polymer Sc.* 27 : 1433-1440.
- [103] Ghiashi, K, Hoseney, R.C. and Varriano-Marston, E. 1982.: Gelatinization of Wheat. *Starch I bis IV. Cereal Chem.* 59 : I: 2, 81-85, II: 2, 86-88, III: 258-262, IV: 262-265.
- [104] Hermansson, A.-M. and Svegmärk, K. 1996. Developments in the Understanding of Starch Functionality. *Trends in Food Science and Technology* 7: 345-353.

-
- [105] Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D. and Ring, S. G. 1985. The Roles of Amylose and Amylopectin in the Gelation and Retrogradation of Starch. *Carbohydr. Res.* 135 : 271-281.
- [106] Ferrero, C., Martino, M.N. and Zaritzky, N. E. 1994.: Corn Starch-Xanthan Gum Interaction and Its Effect on the Stability During Storage of Frozen Gelatinized Suspensions. *Starch/Stärke* 46 : 300-308.
- [107] Kramer, R. und Kulicke, W.-M. 1991. Fließverhalten von Stärke-Polymer-Mischungen. *Getreide, Mehl und Brot* 45 : 344-350.
- [108] Eidam, D. and Kulicke, W.-M. 1995. Formation of Maize Starch Gels Selectively Regulated by the Addition of Hydrocolloids. *Starch/Stärke* 47: 378-384.
- [109] Niemann, C.: unveröffentlichte Ergebnisse. 1997.

6 Anhang

Tab. A1: Zusammenfassung aller Ergebnisse für VP 3: Vermahlung von nativer Weizenstärke. Teil 1

Versuchs- nummer	Kugel- füllgrad [%]	Rotor- drehzahl [min ⁻¹]	Massen- strom [kg/h]	TS- gehalt [%]	SME [Wh/kg]	STU [Wh/kg]	Verweil- zeit [s]	MW [x10 ⁶ g/mol]	KWB [g /g StTS]	KWL [%]	FNL [%]	Reduktions- vermögen [%]
301	40	2200	35	12,5	0,0	-0,31	52,7	51,8	1,53	1,79	2,05	0,20
302	40	2200	35	17,5	4,0	0,00	56,6	50,6	1,40	1,58	2,06	0,25
303	40	2200	15	12,5	67,5	0,18	110,7	49,3	2,12	2,53	2,64	0,52
304	40	2200	15	17,5	74,3	0,12	109,9	58,4	1,86	3,84	3,01	0,45
305	40	2400	25	15,0	47,5	0,12	69,3	59,1	1,95	4,35	3,73	0,47
306	40	2600	35	12,5	11,8	0,49	50,8	63,8	1,75	3,58	3,21	0,30
307	40	2600	35	17,5	23,4	0,92	52,6	45,7	1,60	3,2	3,68	0,42
308	40	2600	15	12,5	51,2	0,18	116,3	54,4	2,17	7,81	7,62	0,61
309	40	2600	15	17,5	127,1	1,77	112,8	50,1	2,28	9,66	9,24	0,90
310	50	2200	25	15,0	29,7	0,31	66,2	53,9	1,93	7,01	7,47	0,50
311	50	2400	25	12,5	39,4	0,67	62,2	58,1	2,12	7,22	6,62	0,45
312-1	50	2400	25	15,0	51,7	1,28	65,3	57,4	2,09	8,02	9,03	0,57
312-2	50	2400	25	15,0	58,3	1,53	n.b.	n.b.	2,08	7,38	8,97	0,51
312-3	50	2400	25	15,0	53,1	1,47	67,4	n.b.	2,14	7,86	8,36	0,73
312-4	50	2400	25	15,0	40,6	1,28	67,8	n.b.	2,10	7,53	8,58	0,50
313	50	2400	25	17,5	72,8	2,14	65,7	55,3	2,09	7,11	7,56	0,51
314	50	2400	35	15,0	28,0	0,92	50,3	59,9	1,99	4,46	5,82	0,40

Fortsetzung ↓

Tab. A1: Zusammenfassung aller Ergebnisse für VP 3: Vermahlung von nativer Weizenstärke. Teil 2

Versuchs- nummer	Kugel- füllgrad [%]	Rotor- drehzahl [min ⁻¹]	Massen- strom [kg/h]	TS- gehalt [%]	SME [Wh/kg]	STU [Wh/kg]	Verweil- zeit [s]	MW [x10 ⁶ g/mol]	KWB [g /g StTS]	KWL [%]	FNL [%]	Reduktions- vermögen [%]
315	50	2400	15	15,0	178,8	2,93	111,1	49,1	2,42	13,48	13,52	0,80
316	50	2600	25	15,0	72,1	2,08	68,8	57,6	2,2	9,86	10,09	0,75
317	60	2200	35	12,5	48,6	0,86	47,6	59,9	2,18	8,40	8,73	0,59
318	60	2200	35	17,5	59,2	1,89	47,8	58,4	2,48	8,22	6,96	0,74
319	60	2200	15	12,5	109,9	2,08	107,8	43,5	2,52	12,97	14,31	0,65
320	60	2200	15	17,5	319,3	4,89	112,0	45,0	2,62	14,25	13,47	0,80
321	60	2400	25	15,0	114,1	3,18	60,8	53,0	2,29	11,34	10,72	0,66
322	60	2600	35	12,5	69,8	2,08	44,3	56,9	2,24	11,15	9,92	0,67
323	60	2600	35	17,5	116,6	4,16	48,0	52,6	2,32	12,37	9,67	0,97
324	60	2600	15	12,5	228,1	3,24	107,7	45,9	2,87	15,09	13,73	0,62
325	60	2600	15	17,5	572,4	9,78	105,6	47,9	2,95	16,58	14,45	1,10
327	60	2600	15	15,0	333,6	2,99	n.b.	n.b.	3,16	15,25	13,41	n.b.
328	50	2600	15	17,5	321,4	5,32	n.b.	n.b.	2,48	12,75	13,67	n.b.
330	60	2600	25	15,0	135,3	1,28	n.b.	n.b.	2,41	10,49	10,62	n.b.

n.b.= nicht bestimmt
TS = Trockensubstanz

Tab. A2: Zusammenfassung aller Ergebnisse für VP 4: Vermahlung von nativer Maisstärke. Teil 1

Versuchs- nummer	Kugel- füllgrad [%]	Rotor- drehzahl [min ⁻¹]	Massen- strom [kg/h]	TS- gehalt [%]	SME [Wh/kg]	STU [Wh/kg]	Verweil- zeit [s]	MW [x 10 ⁶ g/mol]	KWB [g /g StTS]	KWL [%]	FNL [%]	Reduktions- vermögen [%]
401	50	2200	25	12,5	48,4	-0,37	66,6	89,0	2,00	2,12	1,94	0,056
402	50	2200	25	17,5	33,7	0,00	70,0	100,9	1,81	1,88	1,25	0,052
403	50	2200	15	12,5	74,5	-1,59	115,6	98,8	1,98	3,93	3,64	n.b.
404	50	2200	15	17,5	303,3	2,14	123,2	86,6	2,25	7,20	7,38	n.b.
405	50	2400	20	15,0	89,8	1,53	n.a.	96,7	2,03	3,14	3,55	n.b.
406	50	2600	25	12,5	60,4	0,43	70,2	106,2	2,12	2,61	2,34	n.b.
407	50	2600	25	17,5	113,3	2,08	70,5	97,1	1,90	3,90	4,29	n.b.
408	50	2600	15	12,5	134,0	0,00	113,7	86,8	2,63	6,82	6,80	n.b.
409	50	2600	15	17,5	565,0	7,82	119,6	76,4	2,86	9,80	9,87	0,056
410	55	2200	20	15,0	131,2	1,04	82,4	84,4	2,17	5,71	5,94	n.b.
411	55	2400	20	12,5	109,5	1,53	100,2	91,8	2,14	5,70	5,06	n.b.
412-1	55	2400	20	15,0	135,0	2,93	78,3	90,1	2,16	5,49	5,79	0,051
412-2	55	2400	20	15,0	200,1	1,83	78,6	83,1	2,53	8,04	n.b.	n.b.
412-3	55	2400	20	15,0	124,0	1,59	n.b.	n.b.	2,08	5,05	n.b.	n.b.
412-4	55	2400	20	15,0	150,5	2,81	n.b.	n.b.	2,11	5,14	n.b.	n.b.
413	55	2400	20	17,5	369,4	7,64	89,8	n.a.	2,65	6,82	9,17	n.b.
414	55	2400	25	15,0	94,4	0,49	72,9	83,8	1,99	3,32	4,09	n.b.

Fortsetzung ↓

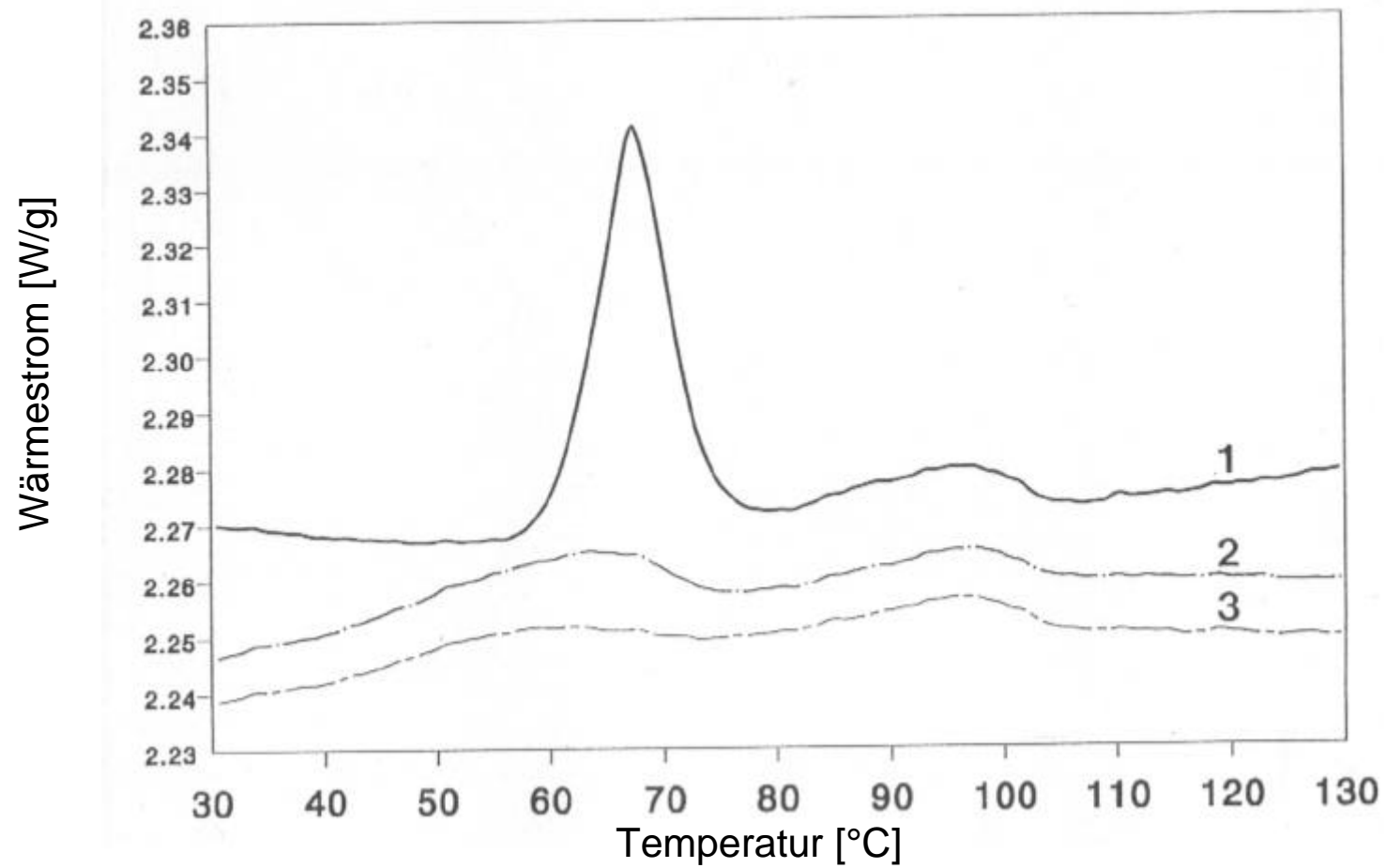
Tab. A2: Zusammenfassung aller Ergebnisse für VP 4: Vermahlung von nativer Maisstärke. Teil 2

Versuchs- nummer	Kugel- füllgrad [%]	Rotor- drehzahl [min ⁻¹]	Massen- strom [kg/h]	TS- gehalt [%]	SME [Wh/kg]	STU [Wh/kg]	Verweil- zeit [s]	MW [x 10 ⁶ g/mol]	KWB [g /g StTS]	KWL [%]	FNL [%]	Reduktions- vermögen [%]
415	55	2400	15	15,0	274,0	2,69	112,2	73,7	2,59	8,39	8,77	0,055
416	55	2600	20	15,0	204,2	3,73	86,0	85,9	2,39	6,66	7,25	n.b.
417	60	2200	25	12,5	94,5	-0,37	61,3	98,8	2,08	4,33	4,50	n.b.
418	60	2200	25	17,5	151,9	2,02	68,3	99,3	2,05	4,63	5,10	n.b.
419	60	2200	15	12,5	195,7	1,22	110,0	81,9	2,54	7,98	7,35	n.b.
420	60	2200	15	17,5	621,0	9,93	113,3	78,6	3,17	9,35	9,78	n.b.
421	60	2400	20	15,0	181,5	2,26	78,7	86,8	2,42	7,05	7,34	n.b.
422	60	2600	25	12,5	121,9	1,89	66,9	88,9	2,29	6,53	6,30	n.b.
423	60	2600	25	17,5	334,9	8,80	66,1	84,5	2,72	8,64	8,65	n.b.
424	60	2600	15	12,5	293,9	4,58	114,2	80,3	3,00	9,13	10,16	n.b.
425	60	2600	15	17,5	752,4	9,17	123,6	66,6	3,24	9,88	9,07	0,062

n.a.= nicht auswertbar

n.b.= nicht bestimmt

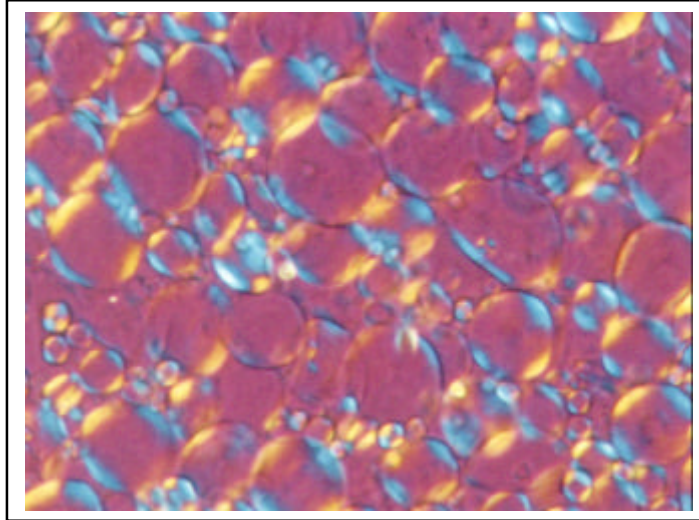
TS = Trockensubstanz



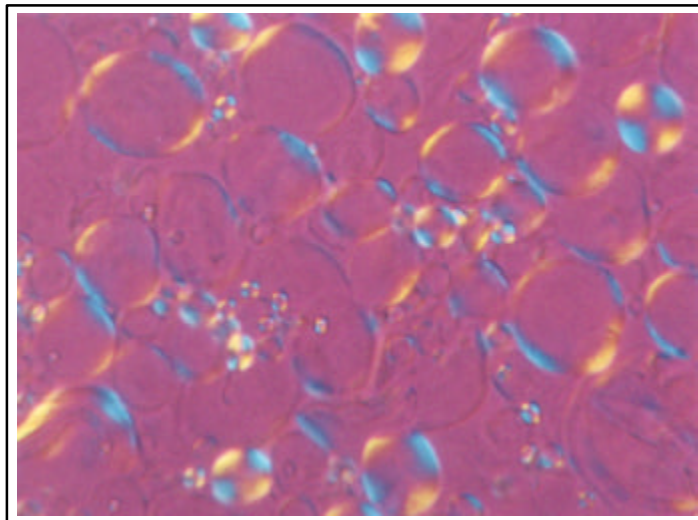
1: Native Maisstärke 2: 1 Passage naßvermahlen 3: 2 Passagen naßvermahlen

Abb. A1: DSC-Kurven nativer und vermahlener nativer Maisstärke [109].

a)

**W**

b)

**M**

c)

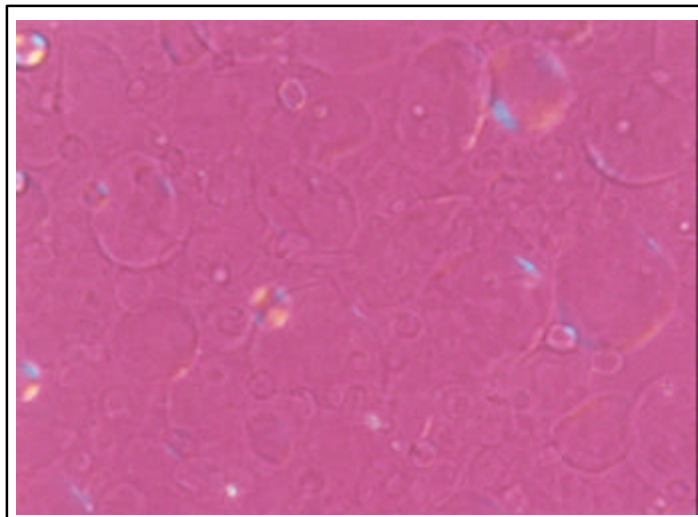

**S** $\hat{=}$ 50 μm

Abb. A2: Lichtmikroskopische Aufnahmen von naßvermahlener Weizenstärke im polarisierten Licht. Zuordnung der Begriffe a) wenig (W), b) mittel (M) und c) stark (S) beansprucht zur quantitativen Beurteilung der Vermahlungswirkung.

Tab. A3: Beurteilung der mechanischen Beanspruchung anhand der Restkristallinität der vermahlenden nativen Weizen- und Maisstärke.

Weizenstärkevermahlung			Maisstärkevermahlung		
Versuchs- nummer	SME [Wg/kg]	Bean- spruchung	Versuchs- nummer	SME [Wg/kg]	Bean- spruchung
301	0,0	W	401	48,4	W
302	4,0	W	402	33,7	W
303	67,5	W	403	74,5	M
304	74,3	W	404	303,3	S
305	47,5	W	405	89,8	M
306	11,8	W	406	60,4	M
307	23,4	W	407	113,3	M
308	51,2	M	408	134,0	S
309	127,1	S	409	565,0	S
310	29,7	W	410	131,2	M
311	39,4	W	411	109,5	M
312-1	51,7	M	412-1	135,0	S
312-2	58,3	M	412-2	200,1	S
312-3	53,1	M	412-3	124,0	S
312-4	40,6	M	412-4	150,5	S
313	72,8	W	413	369,4	S
314	28,0	W	414	94,4	M
315	178,8	M	415	274,0	S
316	72,1	M	416	204,2	S
317	48,6	M	417	94,5	M
318	59,2	M	418	151,9	M
319	109,9	S	419	195,7	S
320	319,3	S	420	621,0	S
321	114,1	M	421	181,5	M
322	69,8	M	422	121,9	S
323	116,6	M	423	334,9	S
324	228,1	S	424	293,9	S
325	572,4	S	425	752,4	S
328	321,4	S			
330	135,3	M			

W = wenig, M = mittel und S = stark beansprucht

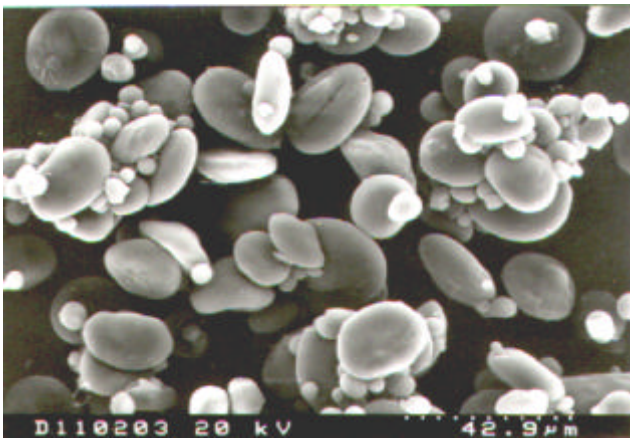


Abb. A3: Unvermahlene native Weizenstärke (x700).

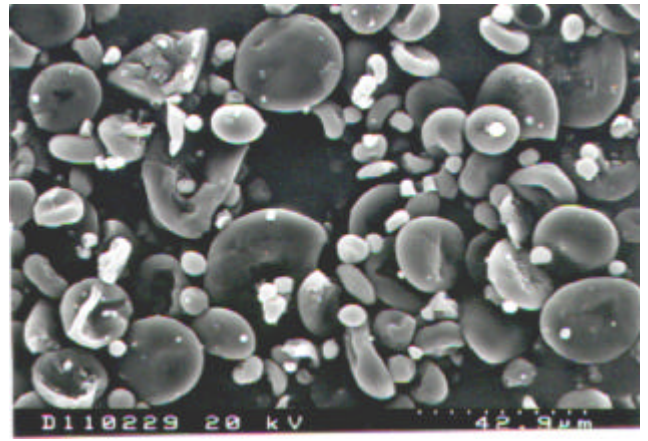


Abb. A4: Naßvermahlene* native Weizenstärke; vermahlen nach Versuch 302 mit einer SME von 4 Wh/kg (x 700).

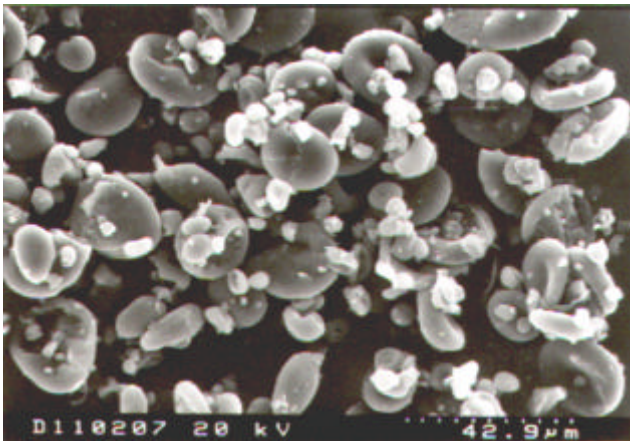


Abb. A5: Naßvermahlene* native Weizenstärke; vermahlen nach Versuch 306 mit einer SME von 11,8 Wh/kg (x 700).

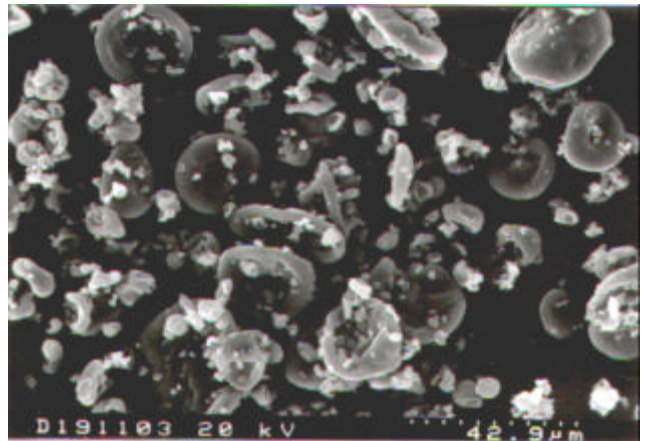


Abb. A6: Naßvermahlene* native Weizenstärke; vermahlen nach Versuch 315 mit einer SME von 178,8 Wh/kg (x 700).

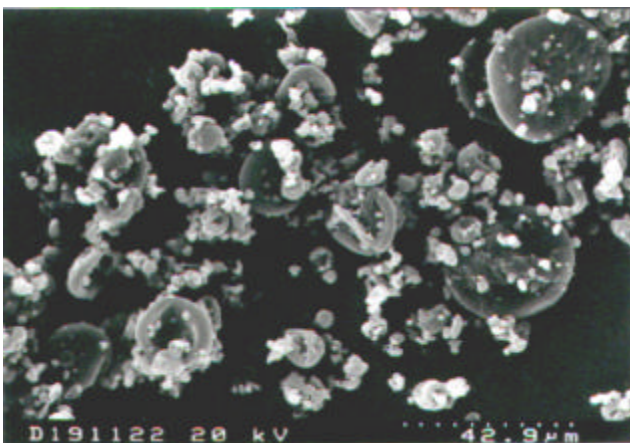


Abb. A7: Naßvermahlene* native Weizenstärke; vermahlen nach Versuch 324 mit einer SME von 228,1 Wh/kg (x 700).

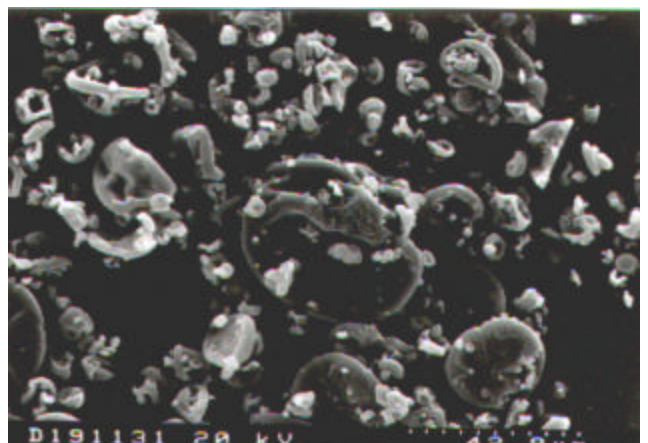


Abb. A8: Naßvermahlene* native Weizenstärke; vermahlen nach Versuch 325 mit einer SME von 572,4 Wh/kg (x 700).

* Die Stärke wurde nach der Naßvermahlung sprühtrocknet.

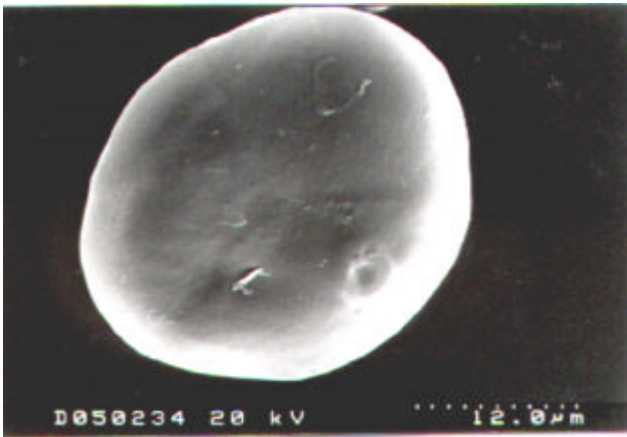


Abb. A9: Vergrößerung eines unvermahlenden nativen Weizenstärkekorns (x 2,5K).

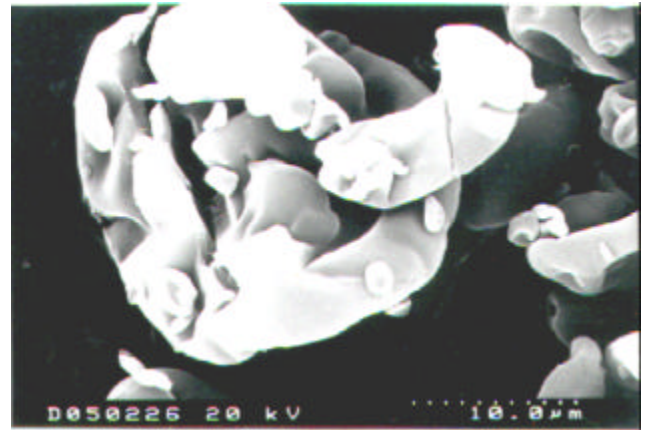


Abb. A10: Vergrößerung eines nach Versuch 325 naßvermahlenden* nativen Weizenstärkekorns (x 3K).

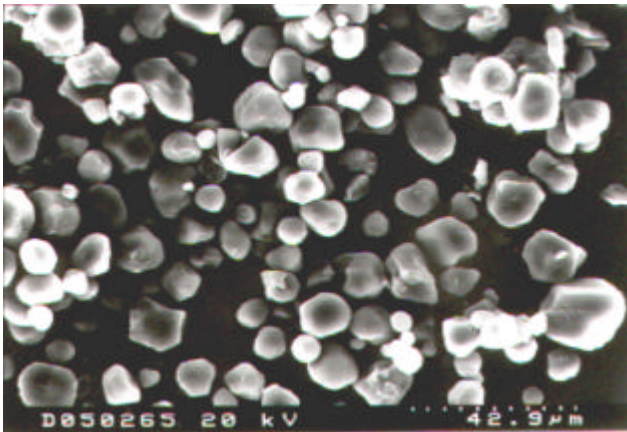


Abb. A11: Unvermahlene native Maisstärke (x700).

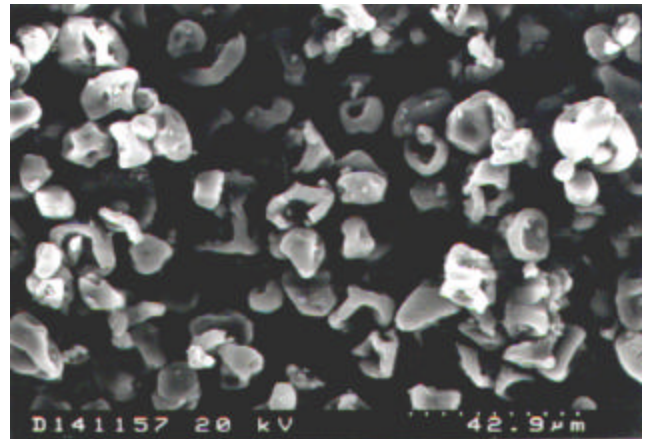


Abb. A12: Naßvermahlene* native Maisstärke; vermahlen nach Versuch 401 mit einer SME von 48,4 Wh/kg (x 700).

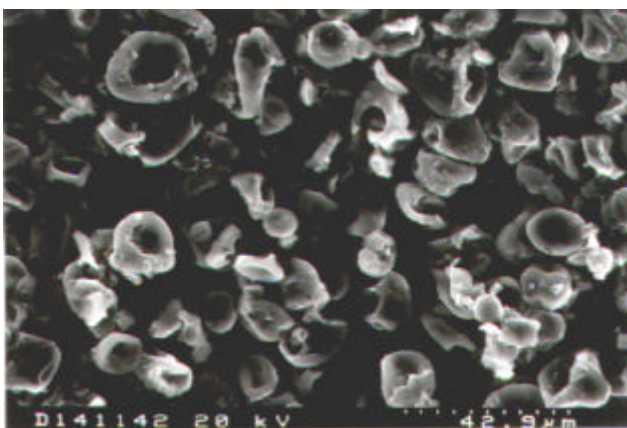


Abb. A13: Naßvermahlene* native Maisstärke; vermahlen nach Versuch 423 mit einer SME von 334,9 Wh/kg (x 700).

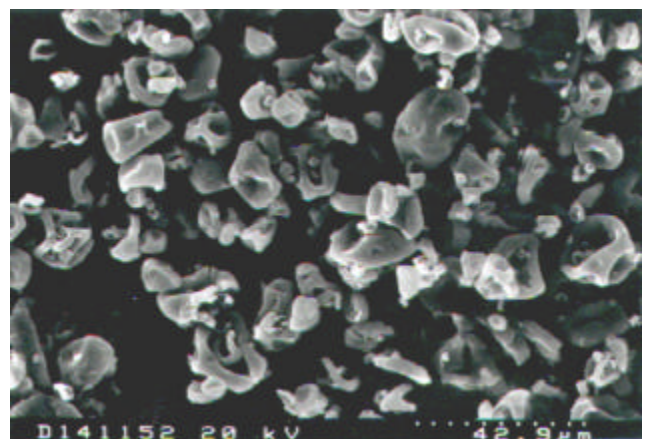


Abb. A14: Naßvermahlene* native Maisstärke; vermahlen nach Versuch 425 mit einer SME von 752,4 Wh/kg (x 700).

* Die Stärke wurde nach der Naßvermahlung sprühgetrocknet.

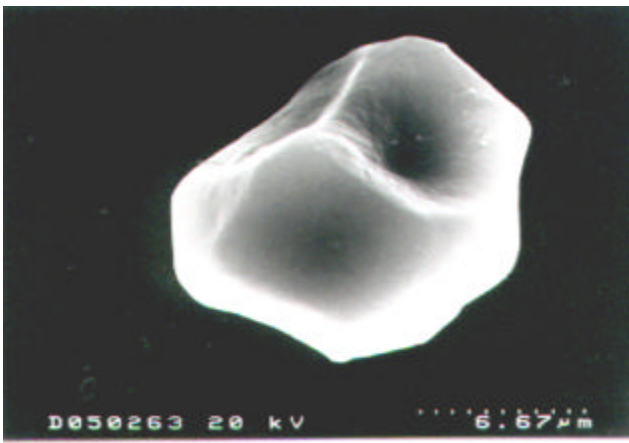


Abb. A15: Vergrößerung eines unvermahlenden nativen Maisstärkekorns (x 4,5K).

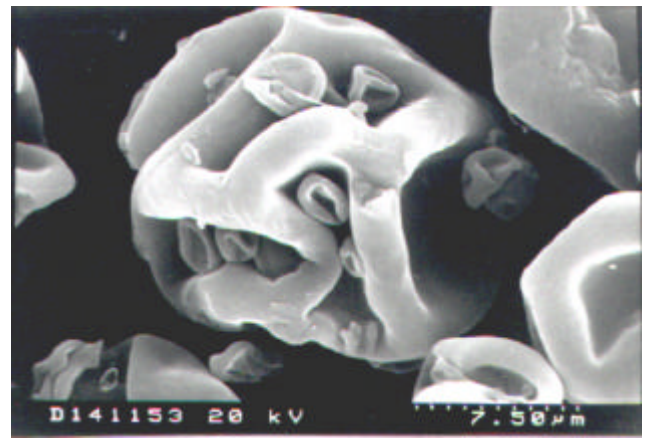


Abb. A16: Vergrößerung eines nach Versuch 425 naßvermahlenden* nativen Maisstärkekorns (x 4K).

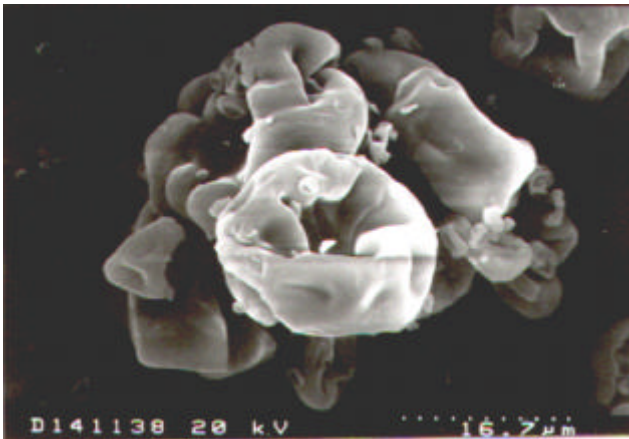


Abb. A17: Agglomerat von nach Versuch 423 naßvermahlener* nativer Maisstärke (x 1,8K).



Abb. A18: Sprühbehälterfraktion einer nach Versuch 325 naßvermahlenden* nativen Weizenstärke (x 700).

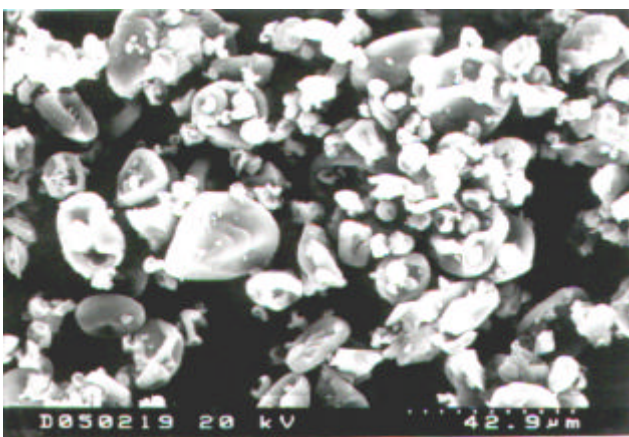


Abb. A19: Zyklonbehälterfraktion einer nach Versuch 325 naßvermahlenden* nativen Weizenstärke (x 700).

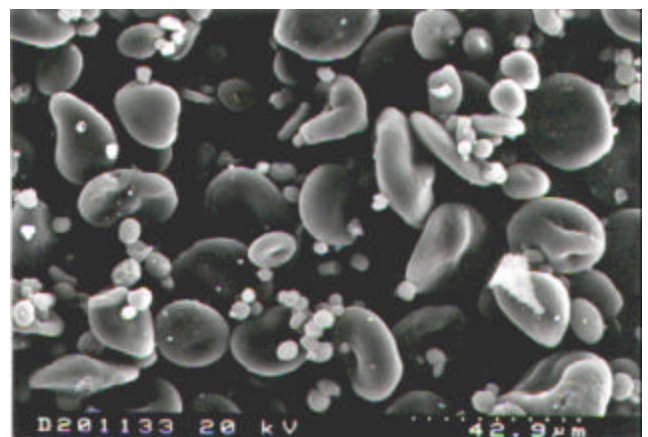


Abb. A20: In Wasser aufgeschlammte und sprühgetrocknete native Weizenstärke (x 700).

* Die Stärke wurde nach der Naßvermahlung sprühgetrocknet.

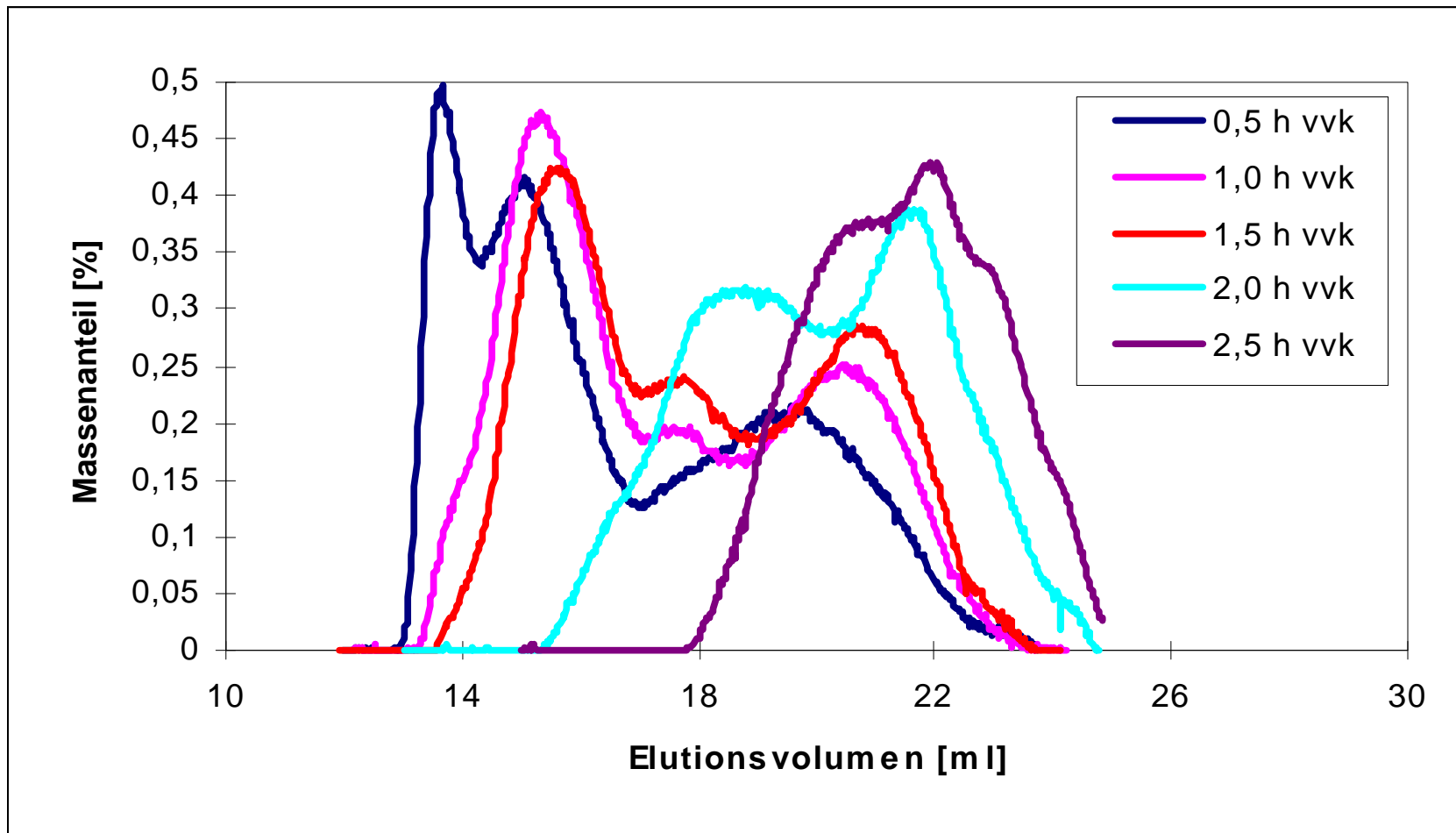


Abb. A21: Zunehmende Verschiebung von mit der HP/SEC-MALLS aufgenommenen Chromatogrammen nativer Maisstärke mit zunehmender Vorverkleisterungszeit (v vk) in destilliertem Wasser bei 146°C. Die Lösung wurde durch Zugabe von DMSO (Anteil in resultierender Lösung = 90%) stabilisiert.

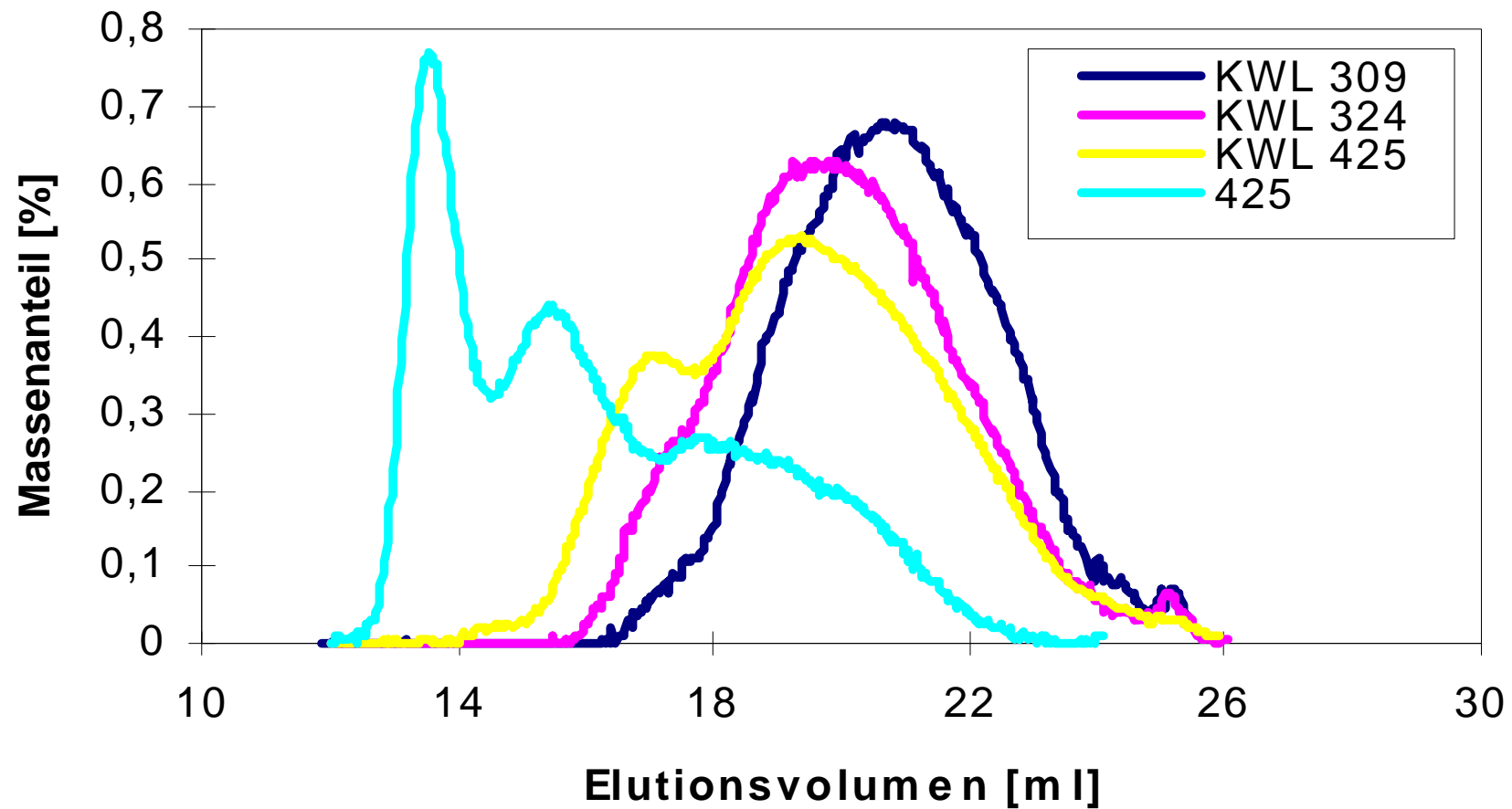
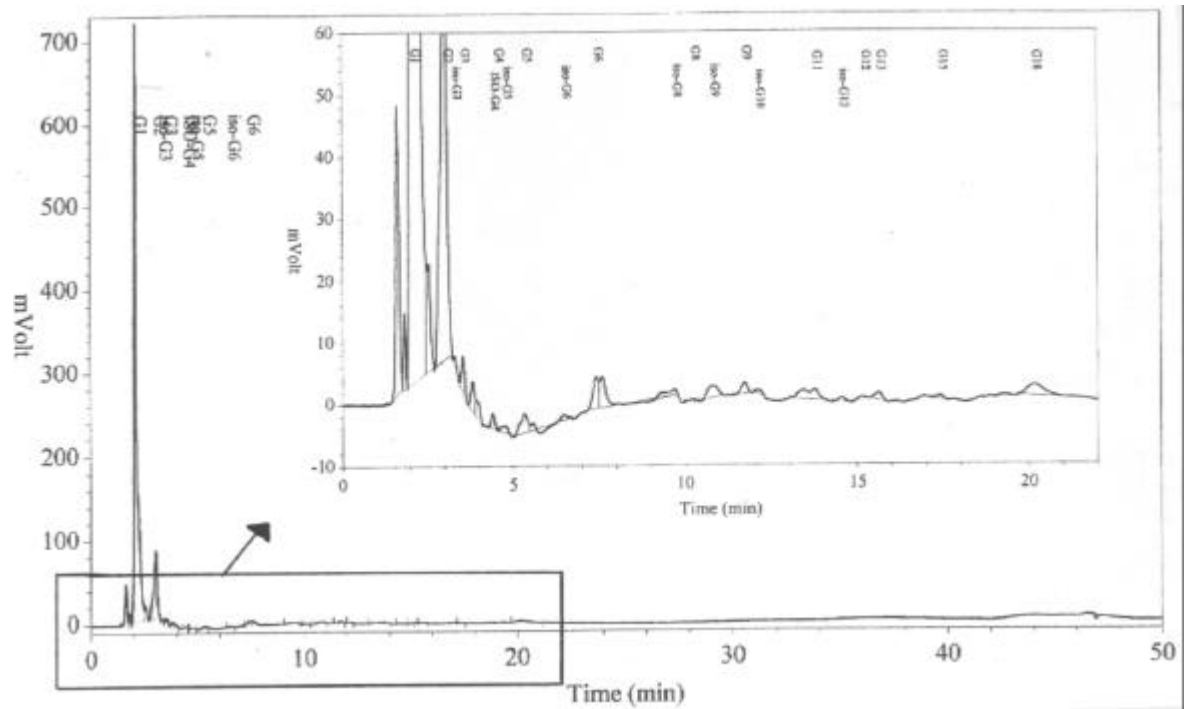


Abb. A22: Charakterisierung des kaltwasserlöslichen Teils (KWL) ausgewählter Stärken mittels HP/SEC-MALLS. Direkter Vergleich mit einer in DMSO gelösten stark vermahlene Maisstärke.

a)



b)

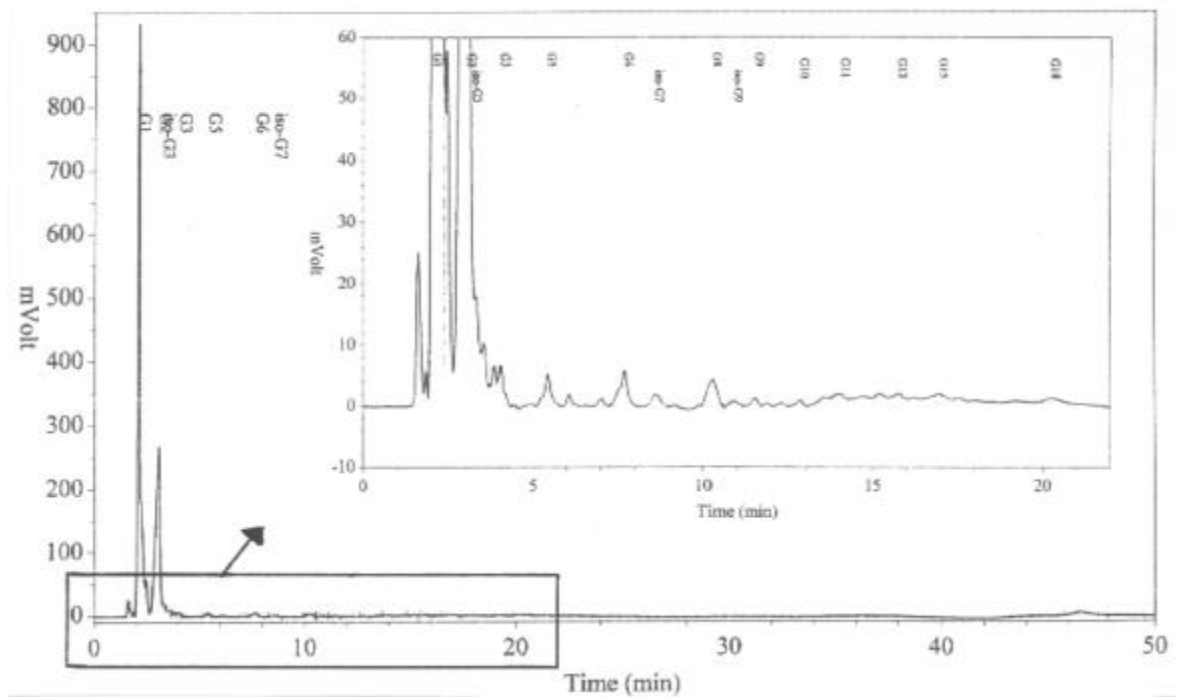
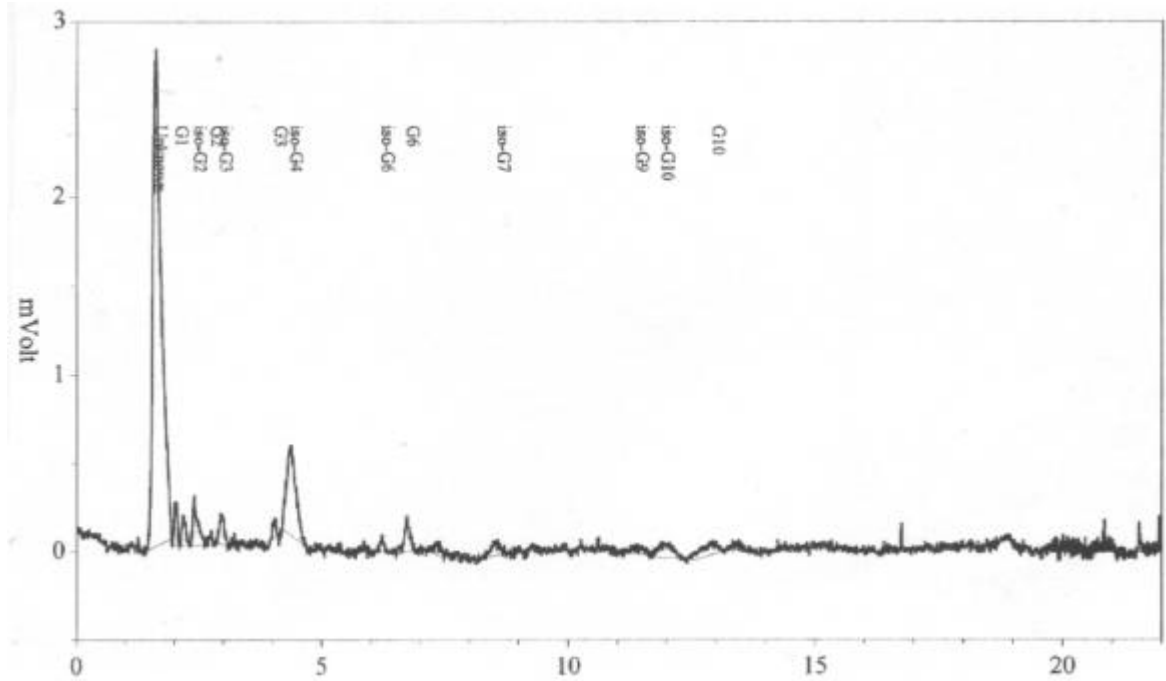


Abb. A23: Charakterisierung des kaltwasserlöslichen Anteils von a) nativer Weizenstärke und b) naßvermahlener Weizenstärke (Versuch 325) mittels HPAE-PED-LC.

a)



b)

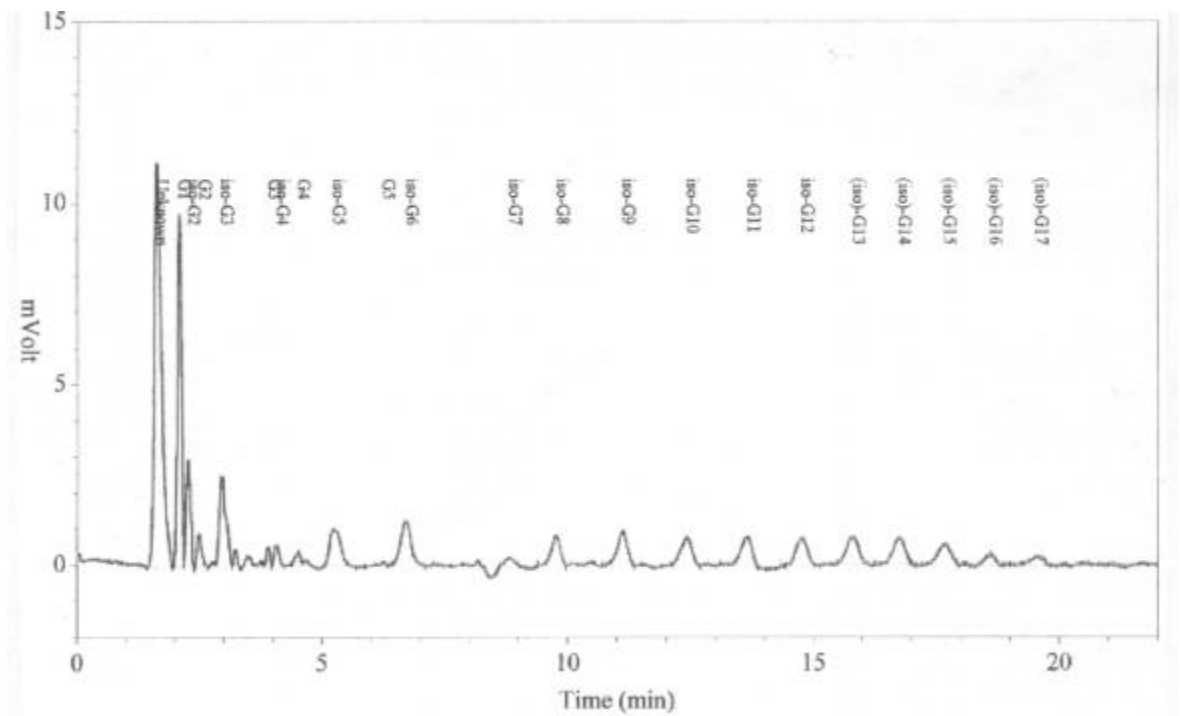


Abb. A24: Charakterisierung des kaltwasserlöslichen Anteils von a) nativer Maisstärke und b) naßvermahlener Maisstärke (Versuch 425) mittels HPAE-PED-LC.

Tab. A4: Durch Gefrier-Tau-Prozeß entstandene Überstände (ÜS) und daraus berechnete KWB* von Gelen aus naßvermahlener Weizenstärke.

	0. Zyklus		1. Zyklus		2. Zyklus		3. Zyklus		4. Zyklus		
Nr.	ÜS [%]	KWB*.0 [g/g St TS]	ÜS [%]	KWB*.1 [g/g St TS]	ÜS [%]	KWB*.2 [g/g St TS]	ÜS [%]	KWB*.3 [g/g St TS]	ÜS [%]	KWB*.4 [g/g St TS]	Trend ÜS
301	37,6	1,49	37,5	1,50	39,0	1,44	39,2	1,43	37,8	1,49	—
302	40,5	1,38	40,5	1,38	41,3	1,35	40,0	1,40	41,6	1,34	—
303	26,7	1,93	28,2	1,87	26,7	1,93	26,9	1,92	28,6	1,86	—
304	34,1	1,64	29,8	1,81	32,6	1,70	32,5	1,70	33,3	1,67	—
305	34,0	1,64	29,7	1,81	28,4	1,86	31,2	1,75	34,2	1,63	↓
306	36,6	1,54	33,5	1,66	37,7	1,49	37,7	1,49	37,4	1,50	—
307	35,6	1,58	34,2	1,63	35,6	1,58	36,7	1,53	39,3	1,43	—
308	32,0	1,72	25,8	1,97	23,1	2,08	25,8	1,97	31,0	1,76	↓
309	28,0	1,88	26,8	1,93	23,9	2,04	27,0	1,92	32,2	1,71	—
310	32,6	1,69	24,4	2,02	24,0	2,04	24,4	2,02	33,5	1,66	↓
311	32,9	1,68	27,7	1,89	25,0	2,00	24,3	2,03	29,3	1,83	↓
312	33,1	1,68	26,9	1,92	29,5	1,82	25,9	1,96	31,4	1,74	↓
313	30,3	1,79	30,3	1,79	29,2	1,83	29,3	1,83	34,4	1,62	—
314	32,5	1,70	25,5	1,98	27,6	1,90	28,4	1,86	37,2	1,51	↓
315	1,9	2,92	19,6	2,22	24,0	2,04	25,0	2,00	32,9	1,68	↑
316	25,7	1,97	27,4	1,90	26,0	1,96	25,6	1,98	26,5	1,94	—
317	31,9	1,73	32,4	1,70	26,7	1,93	26,4	1,94	22,7	2,09	↓
318	31,1	1,76	23,9	2,04	26,5	1,94	22,6	2,10	28,2	1,87	↑
319	0,1	3,00	18,8	2,25	20,6	2,18	22,5	2,10	21,8	2,13	↑
320	0,0	3,00	13,8	2,45	16,0	2,36	20,1	2,20	20,5	2,18	↑
321	7,6	2,70	23,0	2,08	23,1	2,08	25,4	1,98	26,4	1,94	↑
322	18,2	2,27	28,1	1,88	25,5	1,98	28,2	1,87	28,3	1,87	↑
323	14,4	2,42	26,3	1,95	25,6	1,98	28,3	1,87	28,9	1,84	↑
324	0,1	3,00	12,9	2,48	15,7	2,37	17,8	2,29	19,7	2,21	↑
325	0,1	3,00	4,4	2,82	7,7	2,69	11,6	2,54	12,8	2,49	↑
327	0,0	3,00	6,5	2,74	10,6	2,58	14,6	2,42	14,8	2,41	↑
328	1,1	2,96	19,3	2,23	19,4	2,22	22,8	2,09	29,1	1,84	↑
330	2,1	2,92	18,8	2,25	21,9	2,12	20,0	2,20	23,1	2,08	↑

Tab. A5: Durch Gefrier-Tau-Prozeß entstandene Überstände (ÜS) und daraus berechnete KWB* von Gelen aus naßvermahlener Maisstärke.

	0. Zyklus		1. Zyklus		2. Zyklus		3. Zyklus		4. Zyklus		
Nr.	ÜS [%]	KWB*.0 [g/g St TS]	ÜS [%]	KWB*.1 [g/g St TS]	ÜS [%]	KWB*.2 [g/g St TS]	ÜS [%]	KWB*.3 [g/g St TS]	ÜS [%]	KWB*.4 [g/g St TS]	Trend ÜS
401	32,7	1,69	21,4	2,14	14,6	2,42	8,9	2,64	8	2,68	↓
402	32,3	1,71	25,3	1,99	25,7	1,97	28,0	1,88	23,9	2,04	↓
403	28,9	1,84	13,5	2,46	1,4	2,94	0,1	3,00	0,0	3,00	↓
404	0,5	2,98	9,0	2,64	0,0	3,00	0,0	3,00	0,0	3,00	↑↓
405	29,9	1,80	15,2	2,39	11,6	2,54	4,9	2,80	2,3	2,91	↓
406	32,8	1,69	16,9	2,32	8,6	2,66	0,2	2,99	4,2	2,83	↓
407	29,2	1,83	14,5	2,42	1,8	2,93	2,2	2,91	2,0	2,92	↓
408	0,1	3,00	3,6	2,86	0,0	3,00	0,0	3,00	0,0	3,00	↑↓
409	0,0	3,00	0,1	3,00	2,9	2,88	0,0	3,00	0,0	3,00	↑↓
410	1,6	2,94	7,9	2,68	0,0	3,00	0,1	3,00	0,0	3,00	↑↓
411	3,8	2,85	9,0	2,64	0,1	3,00	0,4	2,98	0,1	3,00	↑↓
412-1	2,4	2,90	2,5	2,90	1,4	2,94	0,1	3,00	0,0	3,00	↑↓
412-2	0,1	3,00	1,7	2,93	1,8	2,93	0,4	2,98	0,0	3,00	↑↓
412-3	3,0	2,88	8,3	2,67	6,4	2,74	0,1	3,00	0,0	3,00	↑↓
412-4	4,0	2,84	7,5	2,70	0,5	2,98	0,1	3,00	0,0	3,00	↑↓
413	0,0	3,00	5,6	2,78	0,1	3,00	0,1	3,00	0,1	3,00	↑↓
414	24,5	2,02	24,8	2,01	25,0	2,00	25,6	1,98	24,7	2,01	—
415	0,0	3,00	6,1	2,76	0,1	3,00	0,0	3,00	0,0	3,00	↑↓
416	0,0	3,00	9,6	2,62	0,1	3,00	0,0	3,00	0,0	3,00	↑↓
417	20,8	2,17	19,7	2,21	20,0	2,20	21,0	2,16	18,9	2,24	—
418	8,6	2,66	11,6	2,54	10,9	2,56	12,7	2,49	12,5	2,50	—
419	0,0	3,00	3,2	2,87	1,3	2,95	0,0	3,00	0,0	3,00	↑↓
420	0,0	3,00	0,3	2,99	0,5	2,98	0,0	3,00	0,0	3,00	↑↓
421	0,0	3,00	10,3	2,59	0,0	3,00	0,2	2,99	0,0	3,00	↑↓
422	0,0	3,00	6,0	2,76	0,1	3,00	0,2	2,99	0,2	2,99	↑↓
423	0,0	3,00	3,6	2,86	0,2	2,99	0,1	3,00	0,1	3,00	↑↓
424	0,0	3,00	3,2	2,87	0,3	2,99	0,4	2,98	0,2	2,99	↑↓
425	0,0	3,00	10,2	2,59	0,8	2,97	0,2	2,99	0,2	2,99	↑↓

Tab. A6: Zusammenfassung aller Ergebnisse für VP 5: Vermahlung von poröser Maisstärke bei einem konstanten Kugelfüllgrad von 60%.

Versuchs- nummer	Rotor- drehzahl [min ⁻¹]	Massen- strom [kg/h]	TS- gehalt [%]	SME [Wh/kg]	STU [Wh/kg]	MW [x10 ⁶ g/mol]	KWB [g / g StTS]	KWL [%]	FNL [%]	Reduktions- vermögen [%]
517	2200	25	12,5	71,8	0,12	71,5	2,36	4,89	4,21	0,116
518	2200	25	17,5	125,0	2,14	70,7	2,32	5,49	4,53	n.b.
519	2200	15	12,5	173,3	0,43	65,1	2,49	7,81	6,55	n.b.
520	2200	15	17,5	379,2	4,52	64,4	2,72	9,06	9,13	0,117
541	2200	20	15,0	146,5	1,16	79,9	2,35	5,58	4,59	n.b.
546	2400	25	15,0	109,8	1,59	82,3	2,37	5,47	5,19	0,127
542	2400	20	12,5	142,8	0,92	78,9	2,38	6,17	5,91	n.b.
521	2400	20	15,0	169,4	1,80	73,3	2,41	7,14	6,87	n.b.
543	2400	20	17,5	250,7	4,83	79,6	2,47	7,68	6,89	n.b.
540	2400	15	15,0	294,3	3,30	65,1	2,77	9,70	8,93	n.b.
522	2600	25	12,5	80,4	1,53	78,7	2,39	6,49	5,27	0,115
523	2600	25	17,5	262,2	6,11	75,6	2,59	7,99	7,26	n.b.
524	2600	15	12,5	220,8	2,11	66,4	2,79	9,05	8,54	n.b.
525	2600	15	17,5	584,7	8,62	66,0	2,86	10,59	9,99	0,137
545	2600	20	15,0	223,4	3,36	70,3	2,72	9,28	8,53	n.b.
526	2600	20	17,5	342,9	5,19	68,2	2,68	8,77	8,78	n.b.

n.b.= nicht bestimmt

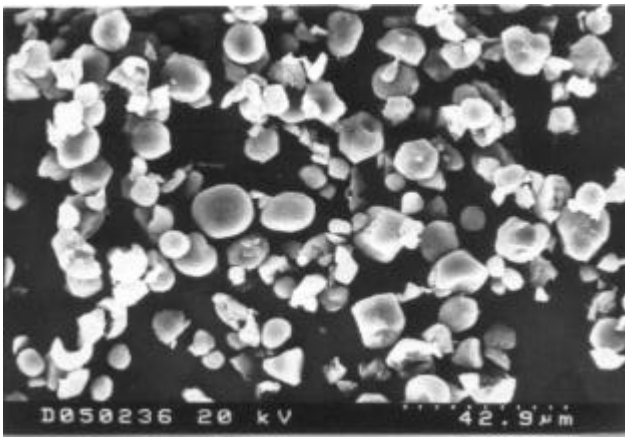


Abb. A25: Unvermahlene poröse Maisstärke (x 700).

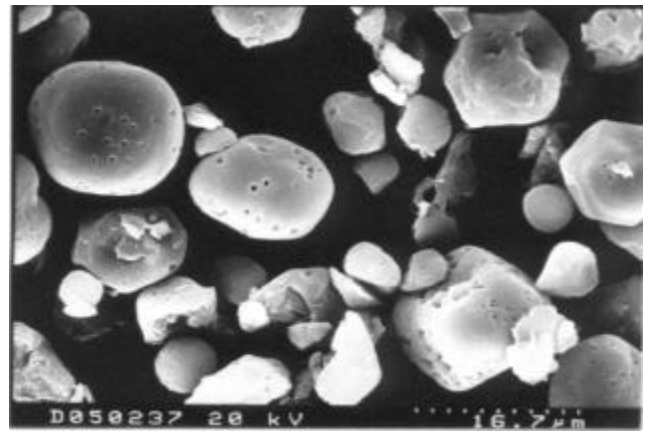


Abb. A26: Ausschnittsvergrößerung von Abb. A25; poröser Maisstärke (x 1,8K).

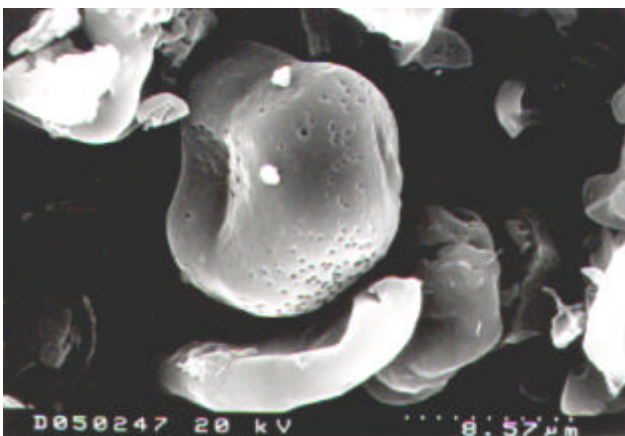


Abb. A27: Vergrößerung eines unvermahlenden porösen Maisstärkekorns (x 3,5K).

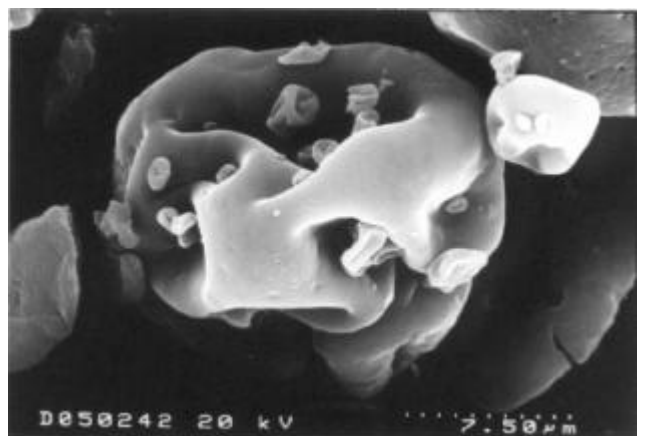


Abb. A28: Vergrößerung eines naßvermahlenden* porösen Maisstärkekorns (x 4K).

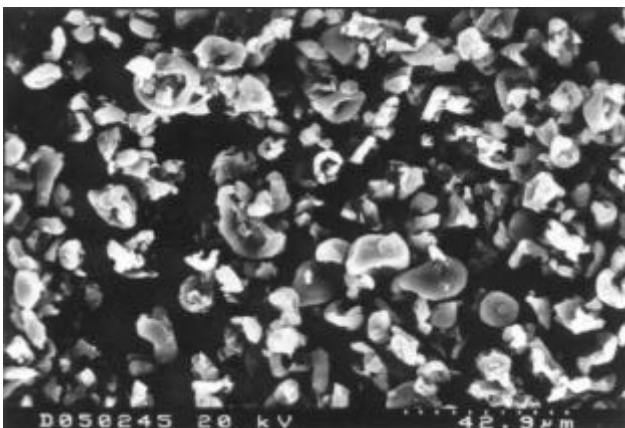


Abb. A29: Naßvermahlene* poröse Maisstärke; vermahlen nach Versuch 517 mit einer SME von 71,8 Wh/kg (x 700).

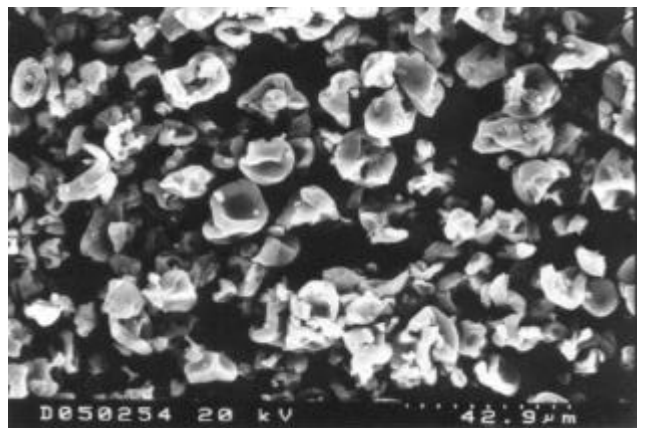


Abb. A30: Naßvermahlene* poröse Maisstärke; vermahlen nach Versuch 525 mit einer SME von 584,7 Wh/kg (x 700).

* Die Stärke wurde nach der Naßvermahlung sprühtrocknet.

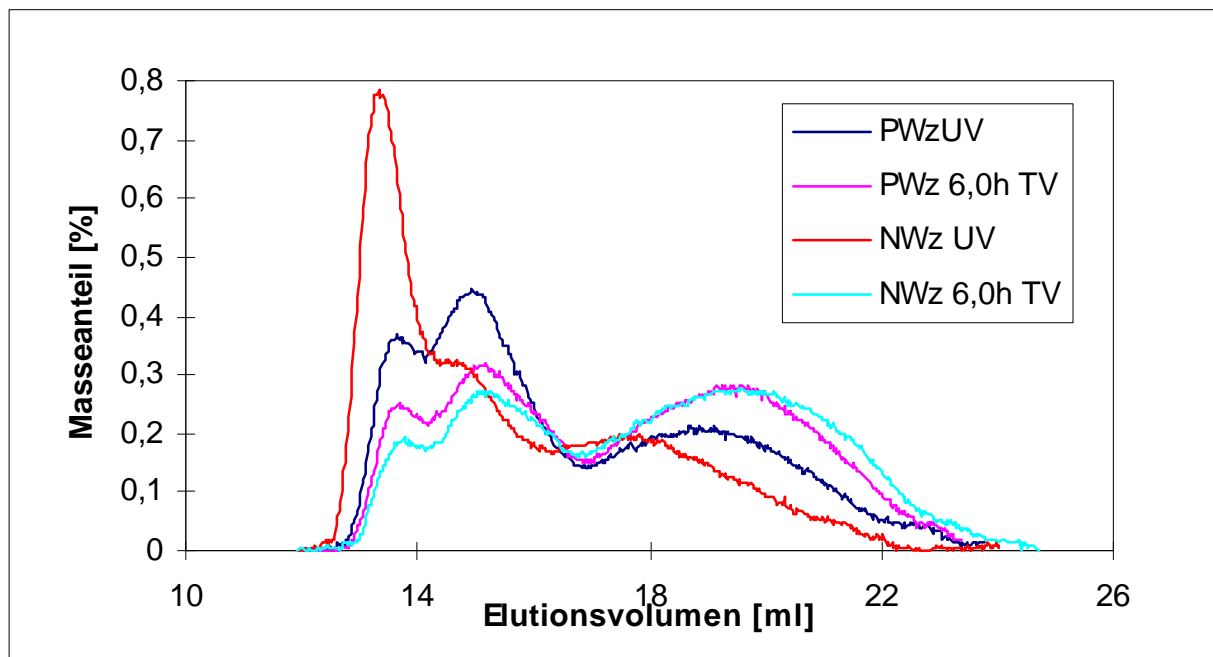


Abb. A31: SEC-MALLS-Chromatogramme unvermahlener (UV) und trockenvermahlener (TV) nativer (NWz) und poröser Weizenstärke (PWz).

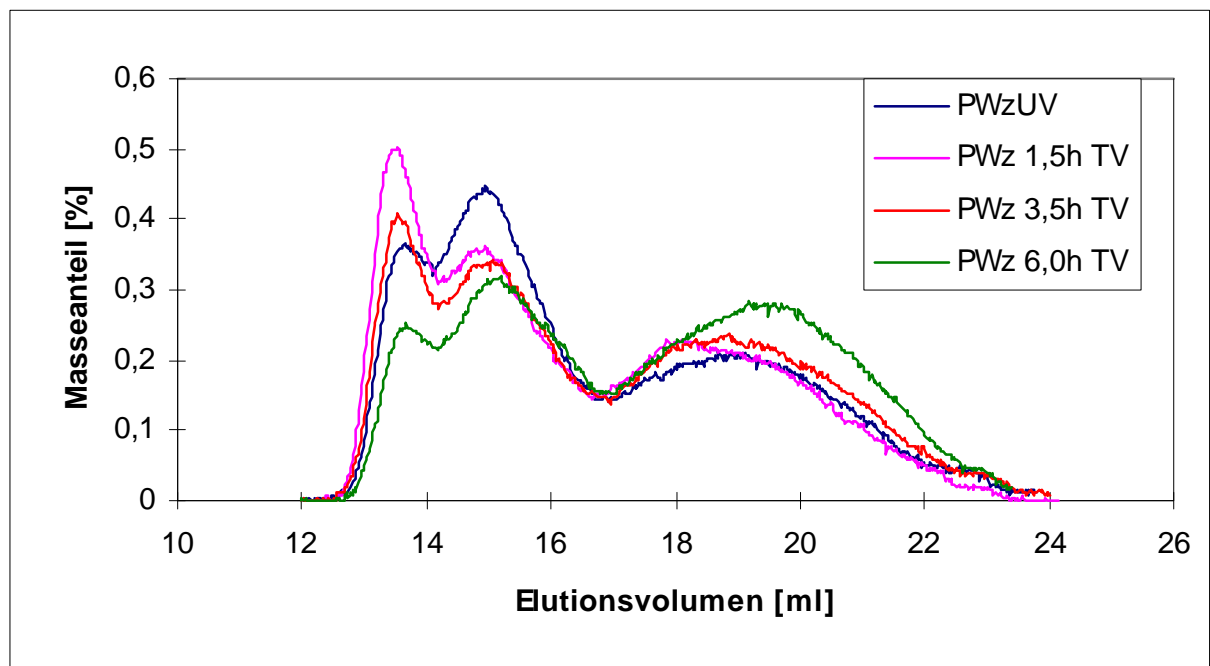


Abb. A32: SEC-MALLS-Chromatogramme unvermahlener (UV) und unterschiedlich lang trockenvermahlener (TV) poröser Weizenstärke (PWz).

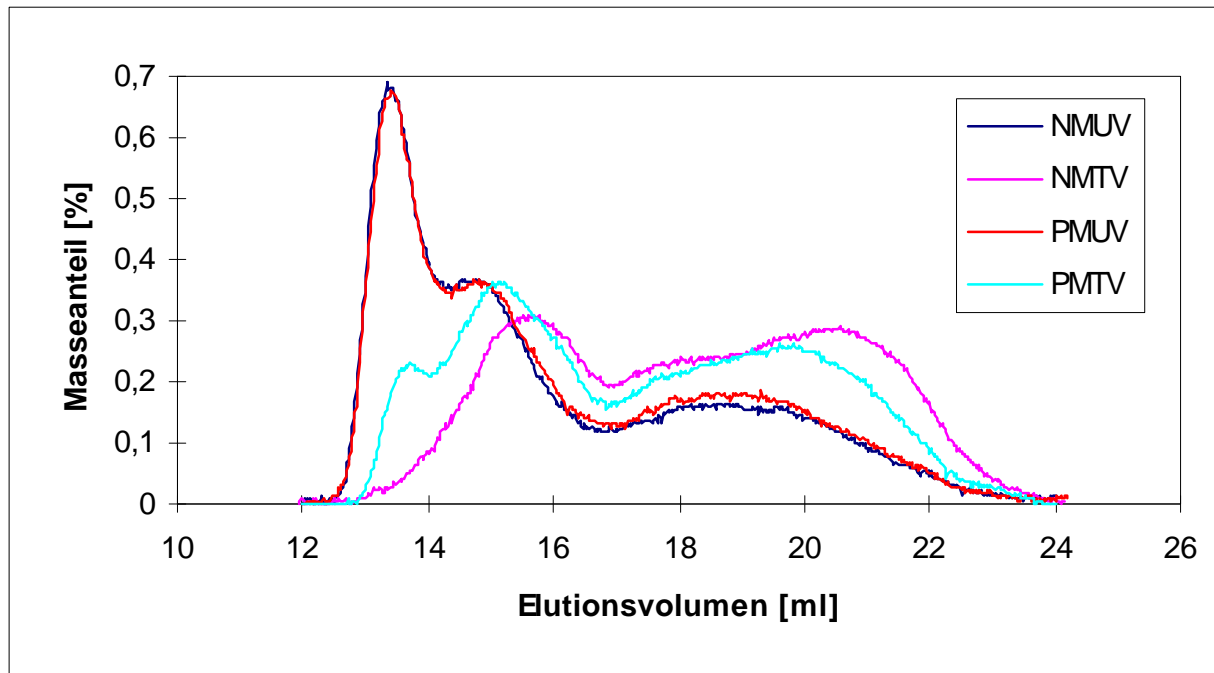


Abb. A33: SEC-MALLS-Chromatogramme unvermahlener (UV) und trockenvermahlener (TV) nativer (NM) und poröser Maisstärke (PM).

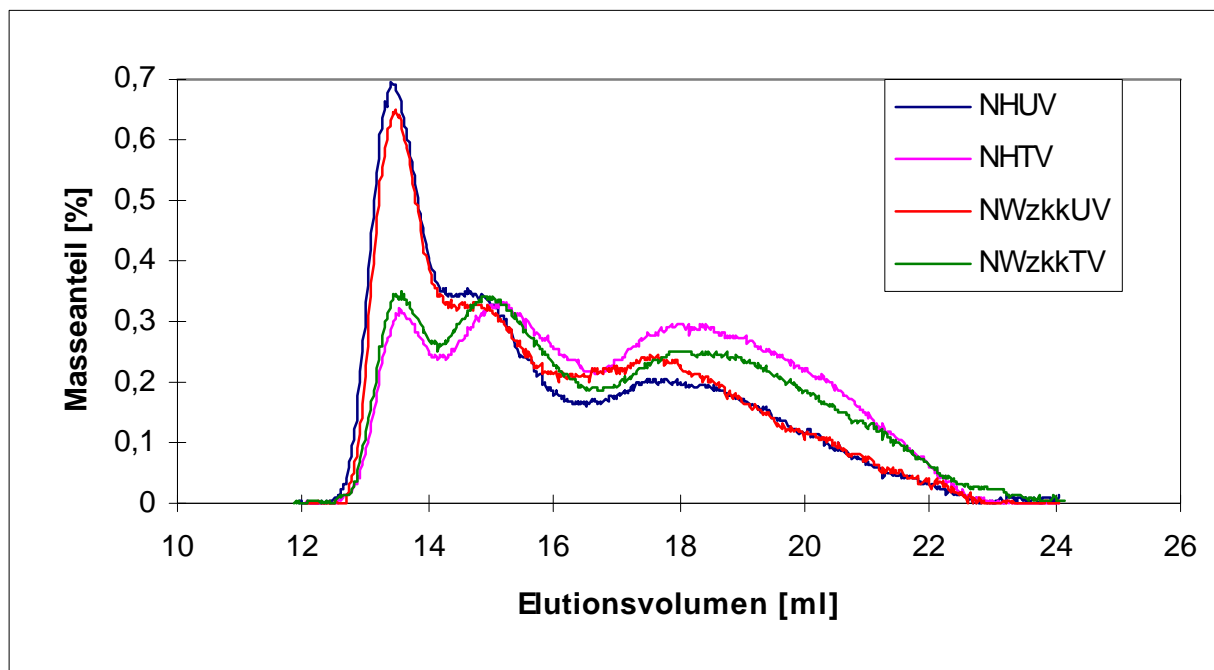


Abb. A34: SEC-MALLS-Chromatogramme unvermahlener (UV) trockenvermahlener (TV) nativer Weizenkleinkornstärke (NWzkk) und Haferstärke (NH).

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name:	Birgit Sadler geb. Wöbken
Geburtsdatum/-ort:	23. September 1969 in Oldenburg
Familienstand:	verheiratet

Schulbildung:

August 1976 bis Juli 1980	Grundschule Ofenerdiek in Oldenburg
August 1980 bis Juli 1982	Orientierungsstufe Ofenerdiek in Oldenburg
August 1982 bis Mai 1989	Gymnasium Cäcilien-schule in Oldenburg
Schulabschluß:	Abitur

Studium:

Oktober 1989 bis Juli 1995	Studium der Lebensmitteltechnologie an der Technischen Universität Berlin mit dem Schwerpunkt Getreidetechnologie
10. Juli 1995	Verleihung des akademischen Grads Diplom-Ingenieur

Berufspraxis:

März 1996 bis Februar 1998	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Lebensmitteltechnologie II, Fachgebiet für Getreidetechnologie der Technischen Universität Berlin
Juni 1998 bis Mai 1999	Produktentwicklung im Tiefkühlbackwarenbereich bei der Schöller Lebensmittel GmbH und Co KG
Seit Juni 1999	Schichtleitung im Tiefkühlbackwarenbereich bei der Schöller Lebensmittel GmbH und Co KG